N° d'ordre 225

Année 1974

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD

DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Micheline BOUDEULLE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE D'UN COMPOSÉ MOLÉCULAIRE EN CHAINE CAS DU POLYNITRURE DE SOUFRE $(SN)_x$

Soutenue le 29 avril 1974 devant la Commission d'examen

MM. P. MICHEL — Président

S. GOLDSZTAUB
R. KERN
G. VALLET
R. WEY

— Examinateurs

N° d'ordre 225

Année 1974

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD

DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Micheline BOUDEULLE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE D'UN COMPOSÉ MOLÉCULAIRE EN CHAINE CAS DU POLYNITRURE DE SOUFRE $(SN)_x$

Soutenue le 29 avril 1974 devant la Commission d'examen

MM. P. MICHEL — Président

S. GOLDSZTAUB
R. KERN
G. VALLET
R. WEY

Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON I

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

Premier Vice-Président : M. le Professeur R. TOURAINE.

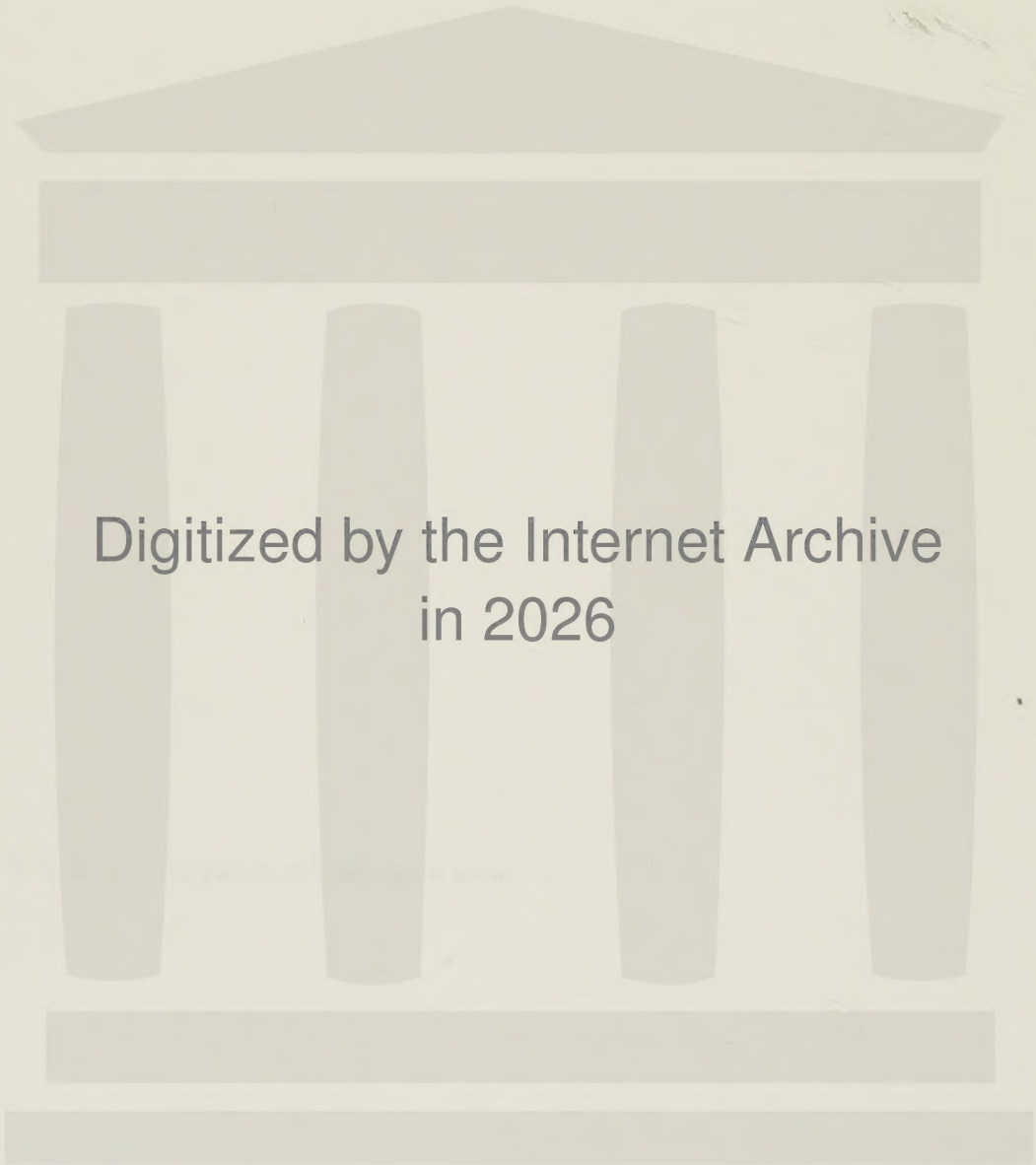
Deuxième Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

Troisième Vice-Président : M. J. RAMBAUD, Administrateur civil.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE (U.E.R.)

UNITES	DIRECTEURS
U.E.R. Médicale Grange Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. Médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. Médicale LYON-Nord	M. le Professeur J.P. GARIN
U.E.R. Médicale Sud-Ouest	M. le Professeur J. ROBERT
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	M. le Professeur M. CARRAZ
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. A. MORGON, Maître de Conférences
U.E.R. de Biologie Humaine	M. le Professeur J.C. CZYBA
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur d'E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. le Professeur R. VINCENT.
U.E.R. de Mathématiques	M. le Professeur G. MAURY
U.E.R. de Physique	M. le Professeur R. UZAN
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur J. HUET
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur J. BRUN
U.E.R. de Sciences Physiologiques	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire de LYON	M. le Professeur J.H. BIGAY
I.U.T. 1	M. le Professeur B. POUYET
I.U.T. 2	M. J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

A Monsieur Le Professeur P. M I C H E L


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544715_0017

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université Claude BERNARD.

Monsieur le Professeur MICHEL, qui m'a accueillie au Laboratoire, a assuré ma formation scientifique. Il m'a fait comprendre et aimer la Cristallographie. Connaissant mon esprit d'indépendance, il m'a laissé une grande liberté dans ma recherche. Je le remercie de la confiance qu'il m'a ainsi accordée.

Monsieur le Professeur GOLDSZTAUB m'a appris la rigueur du raisonnement et le précision des mots. Ses remarques, ses conseils, ses reproches même, tout au long de mon travail, ont été déterminants. Je suis heureuse de lui dire ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur KERN de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail. Ses propres recherches en ont inspiré une partie. Je souhaite qu'il trouve là un témoignage de ma respectueuse admiration.

Les encouragements que Monsieur le Professeur VALLET m'a prodigués durant cette étude et les corrections qu'il a apportées à mon manuscrit m'ont été précieux. Les liens étroits qui se sont créés entre son laboratoire et le nôtre n'ont pu s'établir qu'avec son appui. Je tiens à l'assurer de ma gratitude.

Monsieur le Professeur WEY a accepté de juger ce travail malgré ses multiples occupations. Je le remercie de l'honneur qu'il me fait.

Je remercie très sincèrement A. DOUILLARD, du Laboratoire de Chimie macromoléculaire, avec lequel j'ai travaillé en amicale collaboration, de l'aide qu'il m'a apportée.

Il m'est particulièrement agréable de remercier tous mes camarades du Laboratoire qui m'ont aidée amicalement. Et spécialement A. THOZET, le compagnon des premiers jours, D. ROBERT, dont la contribution à la réalisation graphique de ce mémoire apparait à chaque page et M. MOSER pour sa disponibilité constante.

Enfin, je remercie C. BARRESI qui n'a pas ménagé sa peine pour présenter les résultats de mon travail sous une forme agréable.

Avant-propos

Le matériau utilisé durant cette étude a été fourni par le Laboratoire de Chimie macromoléculaire de L'université Claude BERNARD.

Il a été préparé suivant une méthode originale par Alain DOUILLARD. L'ensemble des recherches effectuées dans les deux Laboratoires l'a été sur un produit obtenu dans les mêmes conditions, ce qui confère aux résultats une unité et un intérêt évidents.

De nombreuses discussions portant sur les propriétés physiques et chimiques du composé, dans le cadre d'une collaboration active entre les deux Laboratoires, ont permis de donner à ce travail sa dimension véritable.

Introduction

Les composés formés de soufre et d'azote directement liés ont été très étudiés depuis une vingtaine d'années. Leurs préparations, réactions chimiques, propriétés optiques ont fait l'objet d'un nombre croissant de publications.

La détermination des structures cristallines de certains d'entre eux a permis d'établir définitivement la conformation de leur molécule. Cependant, la nature des liaisons interatomiques qu'ils présentent suscite toujours des discussions et même des polémiques.

Les nitrures de soufre dont la conformation moléculaire était connue (S_2N_2, S_4N_4, $S_4N_3^+$, $S_5N_5^+$) étaient des molécules ou des ions cycliques. Le seul composé que l'on supposait être linéaire était le polynitrure $(SN)_x$.

La détermination de sa structure présentait donc un intérêt certain pour les chimistes et en particulier pour les théoriciens. Cet intérêt était partagé par les physiciens, car les propriétés optiques et électriques de cette substance ne pouvaient s'expliquer que par des caractères structuraux originaux.

La méthode classique d'analyse de structure basée sur la diffraction des Rayons X s'étant avérée inadaptée à ce cas, nous avons utilisé une technique peu répandue, la microdiffraction des électrons de haute énergie.

Nous étudierons d'abord la structure de la forme stable du polynitrure de soufre en précisant la conformation de la molécule et l'assemblage moléculaire idéal. Nous décrirons ensuite l'organisation cristalline à l'échelle macroscopique.

Chapitre I

Détermination des paramètres cristallographiques

I - INTRODUCTION : *Le polynitrure de soufre* :

I - 1 - Historique :

En 1910, BURT, chauffant sous vide le plus connu des nitrures de soufre, S_4N_4, obtint un composé nouveau auquel il attribua la formule $(SN)_x$. Il supposa que ce nitrure se formait à partir d'un composé intermédiaire volatil et instable qu'il ne put isoler et qualifia cette formation de *polymérisation*.

GOEHRING et VOIGT (1953) ont mis en évidence cet intermédiaire qui se révéla être du dinitrure S_2N_2. Ils en ont précisé les conditions d'obtention, l'ont isolé et ont suivi sa polymérisation. Son caractère instable et même explosif a été confirmé.

DOUILLARD (1969, 1972) a repris leurs recherches, étudiant particulièrement la cinétique de la préparation. Il en a tiré les informations permettant d'améliorer le rendement de cette préparation et la sécurité.

I - 2 - Préparation :

Le tétranitrure de soufre S_4N_4 donne par coupure thermique à 90°C sur laine d'argent un dérivé blanc instable, S_2N_2. Celui-ci, par polymérisation spontanée, sous vide en atmosphère anhydre, ou en solution benzénique, conduit au polynitrure $(SN)_x$.

La polymérisation se produit spontanément, même à la température de l'azote liquide, en masse ou par transport de vapeur.

Le polymère s'obtient :

- Soit sous forme de films dont la couleur bleue par transparence est identique à celle de l'or en couches minces,

- Soit à l'état d'aggrégats feutrés ou de pseudocristaux, présentant des "formes" reproductibles, au sens minéralogique du terme. Le composé a alors l'éclat du bronze ou de certains sulfures naturels comme la pyrite.

L'observation en microscopie optique ou électronique montre que le composé croît en fibres ayant l'aspect de certains polymères naturels, comme la cellulose, ou surtout de fibres minérales telle la sépiolite.

I - 3 - Propriétés physico-chimiques :

Le polynitrure de soufre est comme son monomère instable, mais à un moindre degré, et non explosif. A partir de 140°C, chauffé sous atmosphère inerte, il se transforme en tétranitrure. Sous vide inférieur à 10^{-3} Torr, il se sublime dès 100°C et peut être recueilli sur une paroi froide (DOUILLARD et al., 1969).

Ses propriétés physiques ont été étudiées successivement par GOEHRING et VOIGT (1956), KRONICK et al. (1962), CHAPMAN et al. (1964). DOUILLARD (1972) a précisé leurs travaux, montrant le caractère fortement anisotrope de certaines propriétés. Le polymère est diamagnétique. D'après des mesures récentes, (WALATKA et al., 1973), sa conduction est de caractère métallique de 4°K à 300°K.

Le composé est insoluble dans les solvants classiques. Il s'hydrolyse rapidement en présence d'eau et lentement à l'air humide.

Les diverses études effectuées sur le polynitrure laissent penser qu'il possède des caractéristiques structurales particulières et intéressantes.

II - RESULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES ANTERIEURS :

II - 1 - GOEHRING et VOIGT ont publié en 1956 les premières informations cristallographiques sur le polynitrure de soufre, obtenues par diffraction des Rayons X. Elles comprennent une liste d'équidistances et

d'intensités relatives déduites de diagrammes de type DEBYE-SCHERRER réalisés sur film. Un diagramme de cristal tournant leur a permis de déterminer la distance de répétition le long de la fibre (4,43 Å) et dans une direction perpendiculaire (7,50 Å).

Une symétrie monoclinique (classe $\frac{2}{m}$) a été envisagée par ces auteurs.

Aucune description des diagrammes n'est fournie. Leurs résultats sont résumés par le tableau I.1.

II - 2 - DOUILLARD (1972) a ensuite effectué des enregistrements tant sur films qu'en diffractométrie classique sur le composé en poudre. Ses résultats concordent avec ceux de GOEHRING et VOIGT, compte-tenu de la largeur des réflexions et du caractère diffus de nombre d'entre elles. (Tableau I.1.).

Il faut noter en effet que ces clichés sont caractéristiques d'une orientation préférentielle marquée des cristallites : le polynitrure possède un faciès fibreux, d'abord, mais de plus il se comporte au broyage comme un composé à structure en feuillets, tel le graphite ou la molybdénite. La précision des mesures de paramètres déduites de clichés de ce type est donc réduite.

DOUILLARD a également mis en évidence une évolution du diagramme initial qu'il relie et attribue à la durée d'irradiation par le faisceau : cette évolution se manifeste par le dédoublement de la première et de la troisième raie , les autres conservant à peu près les mêmes positions et des largeurs identiques. (Tableau I.1.).

II - 3 - Obtention de la maille de la forme β :

Nous avons déjà signalé que le polymère croît sous forme de cristallites d'aspect monocristallin, dont la direction d'allongement est parallèle à la fibre. Leurs dimensions étant adaptées à la diffractions des Rayons X, après introduction des cristaux dans des tubes de LINDEMANN pour les protéger de la vapeur d'eau, nous avons réalisé avec

TABLEAU I.1.

Données des radiogrammes de Debye-Scherrer

Forme α			Forme β
Goehring	Douillard	Boudeulle	Douillard
	5,06†		
			3,90
3,78	3,78	3,80††	
	3,69		3,60
3,26	3,24	3,23††	3,23
3,18	3,18†		
			2,93
2,87	2,85	2,83	
			2,79
		2,46	
2,31			
2,30	2,29		2,29
2,21	2,215	2,215	2,215
2,12	2,12		2,11
2,04	2,035		2,035
		1,98	
1,93			1,94
	1,90		
1,84	1,82		1,82
		1,795	
1,76	1,75	1,76††	
			1,73
	1,62		1,62
1,59	1,59		1,59
1,52			1,51
1,43	1,445		
1,37	1,37	1,36	1,38
1,31		1,29††	1,37
	1,24		
		1,17	
		1,05	

† non reproductibles.

†† réflexions de la strate équatoriale.

DOUILLARD une série de clichés. Dans tous les cas, l'axe de rotation a été pris parallèlement à la direction des fibres.

Les diagrammes de type "cristal tournant" ont permis d'atteindre la périodicité le long de la fibre : elle a été trouvée égale à 4,43 Å, ce qui confirme la valeur donnée par GOEHRING et VOIGT. Au cours du dépouillement, cette direction apparaît être l'axe binaire d'une maille monoclinique, confirmant encore l'hypothèse de GOEHRING. *Les équidistances observées coïncident avec celles du deuxième type défini par DOUILLARD (Forme β).*

Ces diagrammes montrent également que ces cristallites ne sont que des aggrégats de fibrilles. Cependant leur degré de désorientation relatif autour de l'axe de rotation et dans le plan perpendiculaire permet de réaliser des diagrammes de WEISSENBERG, inutilisables pour des analyses structurales, mais précieux pour la détermination des paramètres et des groupes d'espace. Nous avons pu enregistrer les strates $(h01)^*$, $(h11)^*$ et $(h21)^*$.

Les clichés sont très confus : ils indiquent l'existence d'une macle (BOUDEULLE, DOUILLARD et al., 1971) et mettent en évidence le haut degré de désordre que présentent les cristaux du polymère. De très nombreuses réflexions sont dédoublées. Nous avons à ce stade attribué ce phénomène au fait que le milieu diffractant était une mosaïque de cristaux plastiques ("lineage structure") et non un monocristal parfait (BUERGER, 1934, 1960).

La construction par la méthode de SCHNEIDER (1928) des plans du réseau réciproque correspondant à chaque strate a permis d'identifier les rangées $[h00]^*$ et $[001]^*$ et ainsi de déterminer les paramètres a, c et β de la maille monoclinique, avec une précision réduite du fait du caractère diffus des taches de diffraction.

La maille cristalline obtenue est la suivante :

$$\begin{cases} a = 4,12 \pm 0,05 \text{ Å} \\ b = 4,43 \pm 0,03 \\ c = 7,64 \pm 0,05 \end{cases} \qquad \beta = 109,5 \pm 0,5°$$

Les distances calculées à partir de cette maille sont en bon accord avec les valeurs données par le diagramme de type β (Tableau I.2).

II - 4 - Résumé :

A ce stade des recherches, les résultats pouvaient se résumer ainsi :

La diffraction des Rayons X avait permis de caractériser par leurs diagrammes de poudre, assez voisins l'un de l'autre, deux formes α et β. La maille cristalline indexant le diagramme de la forme β avait été déterminée.

Le passage d'un diagramme à l'autre correspondait, d'après DOUILLARD, à une altération du composé sous l'impact du faisceau de Rayons X. Cette hypothèse n'était plus satisfaisante puisque nous avions observé directement des diagrammes du type β et cela lorsque le polymère apparaît sous sa forme la mieux cristallisée.

Deux autres hypothèses pouvaient être avancées :

a) L'évolution observée peut être due à une *recristallisation* spontanée et non à une décomposition. Les diagrammes réalisés avec des poudres dont les grains sont de très faibles dimensions (moins d'une centaine d'Angströms) présentent des réflexions larges et diffuses qui s'affinent lorsque la taille des cristallites augmente. Ce phénomène a été décrit théoriquement : les fonctions d'interférence calculées à partir de la formule de DEBYE, par exemple pour des cristallites de symétrie cubique (GRIGSON, 1967) évoluent jusqu'à résolution complète des pics à mesure que le nombre des atomes constituant le groupement croît.

b) Le polynitrure est *polymorphe*. Deux formes existent, très voisines, dont l'une est métastable. Il doit alors être possible de déterminer les paramètres d'une maille cristalline décrivant le type α.

Nous avons d'abord essayé de relier la morphologie du composé au type de diagramme en l'étudiant parallèlement en microscopie et en diffraction électronique, avant d'entreprendre une recherche analytique de cette maille hypothétique à partir des équidistances du diagramme de poudre.

TABLEAU I.2.

$(SN)_x$ β.

$a = 4,12$ Å
$b = 4,43$ Å
$c = 7,64$ Å
$\beta = 109,30°$

d_{hkl} observés	d_{hkl} calculés	hkl
3,90	3,884	100
3,60	3,60	002
3,23	3,233	$\bar{1}02$
2,93	2,920	110
2,79	2,794	012
2,29	2,287	102
2,215	2,215	020
2,11	2,117	013 021
2,035	2,032	112
1,94	1,940	$\bar{2}00$ $\bar{1}21$
1,82	1,832 1,827	$\bar{2}12$ $\bar{1}22$
1,73	1,740	$\bar{1}14$
1,62	1,616 1,615	204 211
1,59	1,591	122
1,51	1,511	202
1,38	1,380 1,366	$\bar{1}30$ $\bar{1}31$
1,37	1,37 1,366	$\bar{3}02$ 032

III - ETUDE EN MICROSCOPIE ET DIFFRACTION ELECTRONIQUES :

III - 1 - Techniques expérimentales :

Nous avons généralement travaillé en microdiffraction. Cette technique est relativement récente, puisqu'elle date de la commercialisation des microscopes électroniques et son emploi dans les études de structure a été jusqu'à présent limité. Son principe, très simple, est schématisé par la figure I.1.

Le diagramme de diffraction qui se trouve dans le plan focal image de la lentille objectif est focalisé, en ajustant la lentille intermédiaire, sur le plan focal objet de la lentille projectif, qui l'aggrandit.

Un diaphragme, dit de sélection, est placé dans le plan de l'image donnée par l'objectif : les faisceaux diffractés observés ne doivent donc, en principe, provenir que de la partie de l'image délimitée par ce diaphragme, et ceci seulement en faisant abstraction de l'aberration de sphéricité de la lentille objectif.

Dans les microscopes électroniques directement équipés pour cette technique, après réglage conjoint, par la lentille intermédiaire, de la netteté de l'image de l'échantillon et du diaphragme sur l'écran, le diagramme est obtenu directement, par une commutation particulière.

Cette procédure permet d'enregistrer des diagrammes correspondant à des surfaces cristallines limitées, dont la photographie peut être réalisée dans les mêmes conditions : il est ainsi possible d'étudier parallèlement la morphologie et la structure cristalline. Un étalonnage préalable de la rotation de l'image due aux variations du champ magnétique entre les deux positions doit être réalisé.

Le polynitrure évoluant sous vide à une température relativement basse, nous avons employé en permanence le dispositif de "basse température" du microscope Jem 6A et un faisceau accéléré par une tension de 100 KV, avec double condenseur. Dans la plupart des cas, le polymère a été simplement déposé sur la grille, sans membrane.

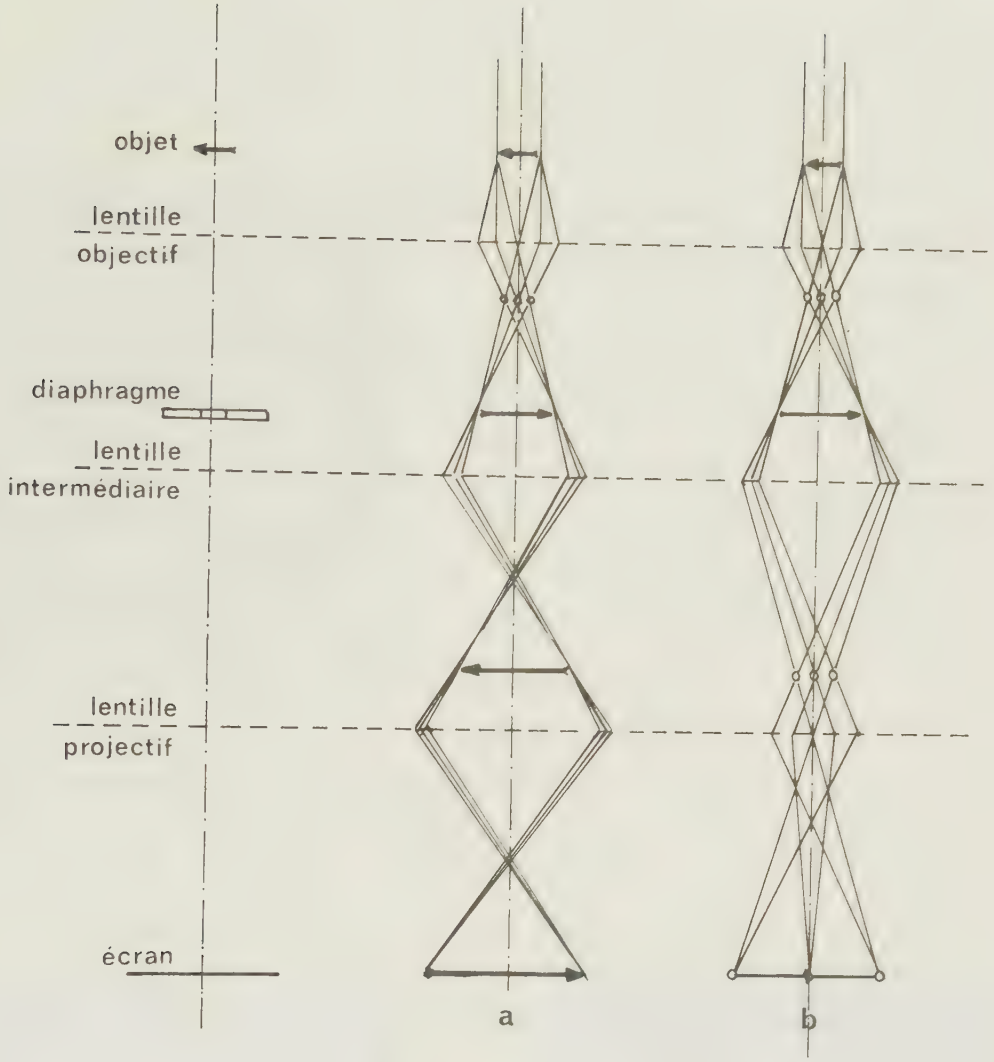


Figure I.1.

Trajet du faisceau d'électrons

a) Pour former l'image ;

b) Pour former le diagramme de diffraction.

III - 2 - Résultats :

a) Décomposition : Nous avons d'abord observé l'irradiation du composé par un faisceau électronique intense. Le polynitrure s'évapore en se décomposant : le processus de destruction est semblable à celui décrit par COWLEY (1966) pour l'oxyde de béryllium. L'évaporation se fait à la fois en surface et à l'extrémité des fibres. *Le diagramme de diffraction reste inchangé jusqu'à ce que la plus grande partie du cristal soit détruite.* Seules les traînées de diffusion augmentent d'intensité. Il ne subsiste à la fin qu'un résidu filamenteux que son diagramme, réduit à deux réflexions, peut permettre d'identifier comme étant du soufre.

b) Forme α : Lors de son observation en microscopie électronique, le polynitrure de soufre apparaît généralement sous forme de longues fibres, bien cristallisées. Cependant, deux morphologies différentes, peu fréquentes, peuvent être observées :

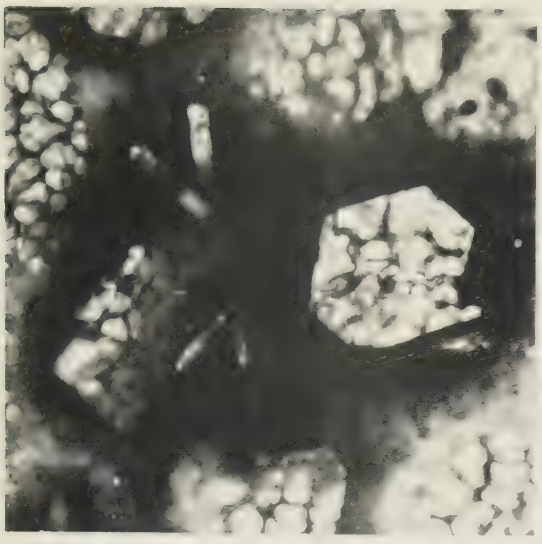
. Le polymère se présente comme un voile d'apparence amorphe ; le caractère fibreux ne se manifeste que par un léger contraste. Dans ce cas, le diagramme de microdiffraction observée est de type DEBYE-SCHERRER avec de larges réflexions, renforcées d'arcs pâteux, indiquant un début de texture, en fait un début d'organisation en fibres. L'élargissement des raies confirme les faibles dimensions des cristallites. L'observation et le dépouillement de ces diagrammes indiquent, qu'ils appartiennent au type α précédemment décrit. (Tableau I.1.).

. Le polymère croît en grains de taille réduite, qui à fort grossissement se révèlent être des aggrégats de fibres de très courte longueur. Les diagrammes sont aussi du type DEBYE-SCHERRER, mais très ponctués. L'interprétation est plus difficile de ce fait, mais nous pouvons avancer qu'ils appartiennent également au type α.

c) Forme β : Les fibres de grande longueur généralement observées, soit isolées, soit regroupées en faisceau ou en plaquettes, ont un contraste élevé, ce qui indique qu'il s'agit de milieux bien cristallisés. En effet, le polymère étant constitué d'éléments légers, le contraste observé est un contraste de diffraction et non d'absorption. (Planche I).

Ce haut degré de cristallinité est confirmé par les diagrammes enregistrés : Dans tous les cas, ce sont des diagrammes de points. Les réflexions

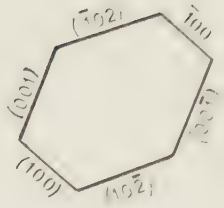
Morphologie



x60 000

Empreintes sur collodion

de cristaux évaporés



x6 000

Fibres

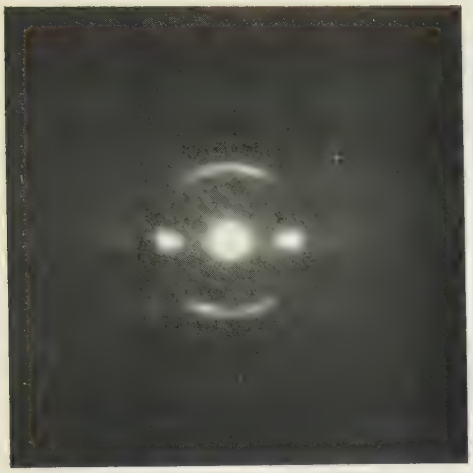
x6 000

Fibres et résidus

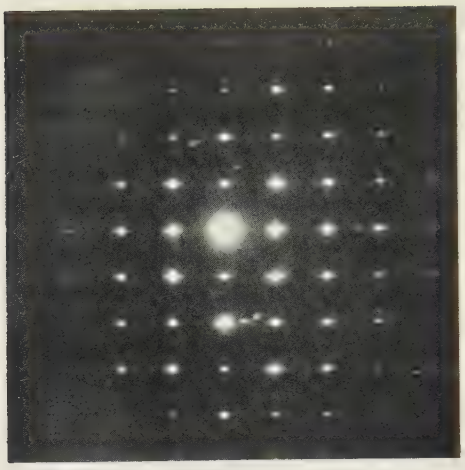
apres décomposition

Diffraction électronique

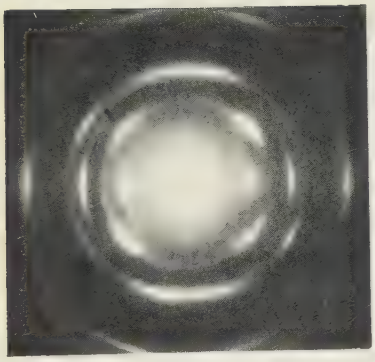
Cristallinité



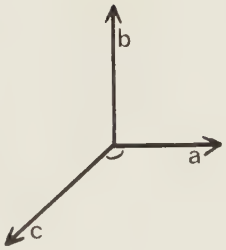
Forme β

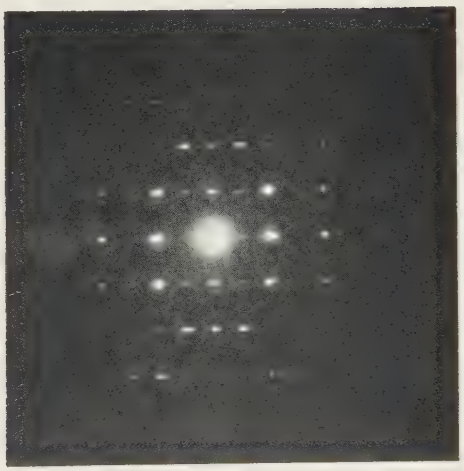


Plan (001)*

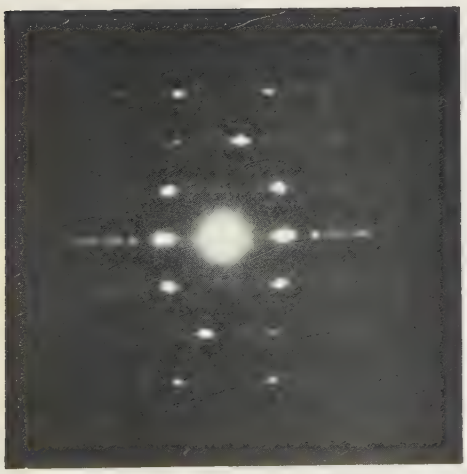


Forme α





Plan (100)*



Forme β

sont nettes et fines. De par la forme des cristaux, tous ces diagrammes contiennent l'axe de fibre et les réflexions sont allongées dans la direction perpendiculaire à cet axe. Dans cette direction, les taches sont reliées par une traînée continue : ce phénomène, qui indique peut-être un certain désordre sera étudié plus tard.

Tous ces diagrammes appartiennent sans contestation possible au type β : la période de répétition le long de la fibre a été confirmée, ainsi que les valeurs "a" et "c". A côté de diagrammes de fibre, fort comparables aux diagrammes de cristal tournant obtenus en diffraction des Rayons X, nous avons enregistré essentiellement les plans $(100)^*$ et $(001)^*$ du réseau réciproque de la maille définie plus haut. L'étude de la structure et de la macle montrera que seules ces orientations sont accessibles. La texture fibreuse du composé ne permet pas l'enregistrement de plans perpendiculaires ou inclinés sur l'axe "$\vec{b}$". (Planche 2).

d) Résumé : Ces observations conduisent à la même conclusion que celles faites en diffraction X : *lorsque le produit se présente sous sa forme la mieux cristallisée et la plus caractéristique, il appartient au type β, que nous avons défini par une maille monoclinique déduite des résultats de la diffraction X et confirmée par la diffraction électronique. Par contre, la forme α semble correspondre à un produit mal organisé ou mal cristallisé, ou tout au moins dont les cristallites sont de faibles dimensions.*

Ces observations semblent confirmer l'hypothèse de la recristallisation, mais ne permettent pas cependant d'éliminer celle du polymorphisme. Nous avons alors recherché analytiquement une maille cristalline pour la forme α.

IV - DETERMINATION DE LA MAILLE CRISTALLINE DE LA FORME α :

Les divers essais d'indexation des réflexions des diagrammes de poudre avec les abaques classiques se sont révélés négatifs, indiquant par là que le système cristallin correspondant devait être monoclinique ou triclinique.

IV - 1 - Méthode de calcul :

Nous avons donc utilisé la méthode de calcul décrite par HAENDLER et COONEY (1963) pour la recherche de maille à partir d'un diagramme de DEBYE-SCHERRER.

Comme toutes les méthodes de ce type, elle est basée sur le fait qu'un réseau, quelle que soit sa symétrie, peut être décrit par une maille triclinique, qui doit indexer toutes les réflexions observées.

Une succession de programmes écrits en FORTRAN pour I.B.M. 1620, permet à partir de la liste des Q_{hkl}, c'est-à-dire des inverses des carrés des équidistances observées, de déterminer la ou les mailles tricliniques possibles, compte-tenu d'une erreur sur les valeurs de "Q" décidée au début du calcul. Cette érreur dépend de la précision des résultats expérimentaux. La donnée d'une erreur supérieure entraîne la détermination d'un grand nombre de mailles approchées.

L'équidistance d_{hkl} d'une famille de plans peut être calculée à partir des paramètres réciproques a^*, b^*, c^*, α^*, β^*, γ^* par la relation :

$$Q_{hkl} = \frac{I}{d^2_{hkl}} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*.$$

Deux raies étant choisies arbitrairement, auxquelles sont attribuées les valeurs Q_{100} et Q_{010}, la machine cherche un couple de deux autres réflexions Q_1 et Q_2 également espacées autour de la somme $Q_{100} + Q_{010}$, compte-tenu de l'erreur expérimentale.

La probabilité est élevée pour que :

$$Q_1 = Q_{110} = a^{*2} + b^{*2} + 2\,a^*b^*\cos\gamma^*$$

$$Q_2 = Q_{1\bar{1}0} = a^{*2} + b^{*2} - 2\,a^*b^*\cos\gamma^*$$

avec $Q_{100} = a^{*2}$ et $Q_{010} = b^{*2}$.

L'angle γ^* peut ainsi être calculé. Quatre réflexions définissent ainsi deux vecteurs par leur longueur et leur angle. Neuf réflexions définissent les trois vecteurs formant une maille triclinique possible.

En employant des programmes successifs, l'ordinateur sélectionne d'abord les groupes de quatre raies, puis les associe pour former la maille. Un troisième programme permet le calcul de la maille directe et de son volume à partir de la maille réciproque. Un tri est effectué à ce stade : seules sont conservées les mailles dont le volume correspond à un nombre entier d'atomes ou de molécules, la densité du composé étant connue ou supposée.

La ou les mailles restantes peuvent alors être réduites, suivant la procédure préconisée par ITO (1950). En général, on cherche directement s'il existe une maille de symétrie plus élevée par des considérations d'orthogonalité en utilisant, si cela est possible, des informations annexes : Elles peuvent être fournies par un autre type de cliché de diffraction, des comparaisons avec des structures voisines ou présumées telles donnant des diagrammes de poudre comparables. Le choix définitif de la maille dépend du nombre de réflexions que chacune d'elles indexe.

Lors de l'utilisation antérieure de ces programmes, des chercheurs du Laboratoire (BAVOUX et al., 1968) ont mis en évidence les faits suivants :

D'une part, les valeurs des paramètres trouvées sont assez précises, alors que les données angulaires montrent une erreur de l'ordre de 1 à 2°.

D'autre part, lorsque le diagramme de la substance étudiée présente des extinctions systématiques, elles affectent généralement les directions principales de la maille, en faisant disparaître des équidistances de grand paramètre. La maille triclinique calculée est de très petit volume et la recherche d'une maille multiple de symétrie plus élevée, si l'on ne possède pas d'information supplémentaire, devient ardue.

IV - 2 - Résultats :

Afin de mieux comprendre la marche du calcul, nous avons mené en parallèle la recherche de la maille α et de la maille β, cette dernière nous

étant connue. Pour cette recherche nous avons utilisé respectivement 17 et 19 réflexions reproductibles des diagrammes correspondants. L'erreur sur les valeurs de Q a été prise égale à 0,0015. Cela représente une erreur absolue de 0,065 Å pour une équidistance de 4,43 Å et 0,01 Å pour un d_{hkl} de 2 Å. Cette marge d'erreur, qui peut paraître élevée, nous a été imposée par la largeur des interférences.

La masse volumique du polynitrure de soufre a été mesurée par GOEHRING et par DOUILLARD, qui s'accordent sur la valeur de 2,2 g/cm^3. La masse théorique, calculée à partir de la maille β citée plus haut est égale à 2,34 g/cm^3. Etant donné ces deux valeurs, que nous pouvons considérer comme extrêmes, le volume d'une maille cristalline contenant deux groupements (SN) doit être compris entre 65 Å^3 et 70 Å^3.

a) Maille moyenne : La première série de calculs réalisés parallèlement sur les deux types de diagrammes a donné des résultats que nous pouvons qualifier de surprenants. En effet, dans les deux cas, une seule maille possédant un volume convenable a été trouvée. *Les deux mailles étaient identiques aux erreurs de calcul près.*

Forme α	Forme β
a = 3,462 Å	a = 3,446 Å
b = 2,210 Å	b = 2,210 Å
c = 2,438 Å	c = 2,451 Å
β = 110,62°	β = 110,87°

Le nombre réduit de réflexions, dû à l'orientation préférentielle des cristallites et à des extinctions systématiques et la faible précision sur les mesures, faisait que nous obtenions une sorte de maille "moyenne".

Le paramètre "b" calculé est la moitié du paramètre observé pour la forme β et donné par GOEHRING pour la forme α. Il doit donc être doublé : la maille contient alors un atome de soufre et d'azote, ce qui n'est pas réaliste.

Nous pouvons cependant remarquer qu'elle indexe la réflexion de paramètre 3,23 Å et les réflexions de paramètre inférieur à 2,30 Å qui sont

communes aux deux diagrammes, ainsi que nous l'avons signalé antérieurement. *La périodicité de 3,23 Å qui correspond à la réflexion la plus intense des deux diagrammes doit être un élément caractéristique de la structure, même s'il n'existe qu'un ordre à courte distance, ainsi que cette petite maille le laisse supposer.*

Aucune maille multiple de petit volume n'indexe le diagramme d'une forme ou de l'autre. *La maille de la forme β étant connue, nous avons pu la retrouver (Figure I.2), mais une telle recherche est aléatoire pour la forme α.*

b) Maille β : Nous avons alors introduit dans le calcul les informations supplémentaires dont nous disposions.

Nous savions en effet que la périodicité le long de la fibre était égale à 4,43 Å. Cette équidistance n'étant jamais observée dans le cas de la forme β par suite d'une extinction systématique, confirmée par la diffraction électronique, nous avons supposé que pareille extinction se produisait également pour la forme α.

Un second cycle de calcul a été entrepris en introduisant dans le diagramme une équidistance fictive égale à 4,43 Å. La recherche a été faite parallèlement pour les deux formes, comme dans le premier cycle de calcul.

Pour la forme β, nous avons obtenu directement une seule maille monoclinique de volume convenable, que voici :

$$\begin{cases} a = 4,11 \text{ Å} \\ b = 4,43 \text{ Å} \\ c = 3,80 \text{ Å} \end{cases} \qquad \begin{matrix} \beta = 109,16° \\ V = 65,33 \text{ Å} \end{matrix}$$

Cette maille peut être considérée comme identique à la maille expérimentale déjà citée :

$$\begin{cases} a = 4,13 \text{ Å} \\ b = 4,43 \text{ Å} \\ c = 3,82 \times 2 \text{ Å} \end{cases} \qquad \beta = 109,5°$$

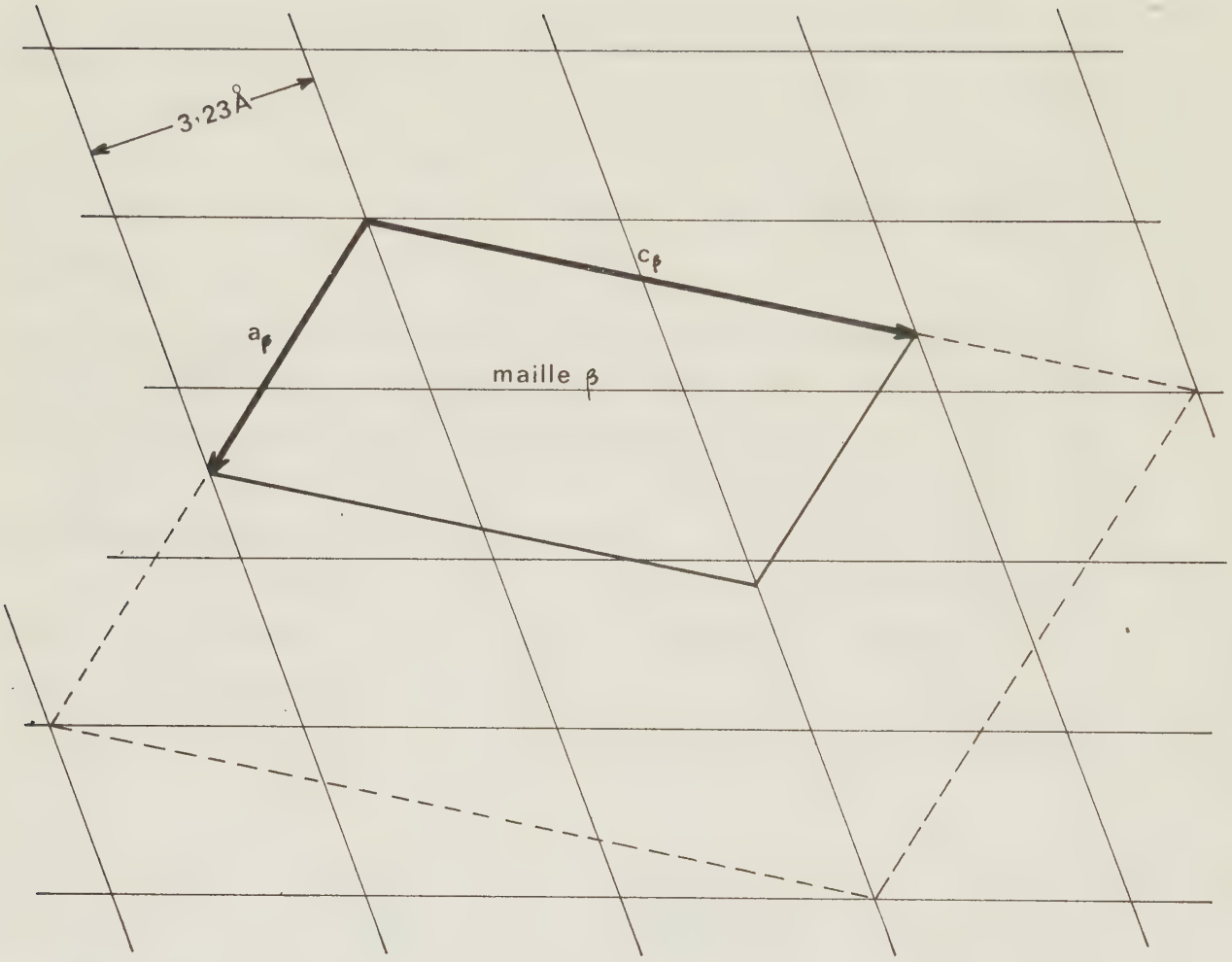


Figure I.2.

L'artifice de calcul employé reçoit ainsi une justification *à posteriori* par son résultat.

La recherche de la maille α a été plus longue et plus complexe. Deux mailles tricliniques de volume satisfaisant ont été obtenues :

(a) $\begin{cases} a^* = 0,22572 & \alpha^* = 69,38° \\ b^* = 0,30862 & \beta^* = 44,88° \\ c^* = 0,43820 & \gamma^* = 46,86° \end{cases}$ Volume direct = 65,84 $\mathring{A}^3$

(b) $\begin{cases} a^* = 0,22572 & \alpha^* = 44,82° \\ b^* = 0,30862 & \beta^* = 44,88° \\ c^* = 0,43820 & \gamma^* = 56,59° \end{cases}$ Volume direct = 66,17 $\mathring{A}^3$

Nous voyons qu'elles ne diffèrent que par la valeur des angles. Plusieurs mailles basées sur les mêmes paramètres ont d'ailleurs été trouvées, dont le volume était très voisin des valeurs limites fixées. Ceci provient de la grande valeur de l'erreur sur les Q que nous avons donnée. La périodicité d_{100}, c'est-à-dire l'inverse de a^*, est égale à 4,43 Å, ce qui est encourageant.

c) Maille α : GOEHRING, d'après ses observations, a avancé l'hypothèse que le polynitrure était monoclinique. Certains diagrammes DEBYE-SCHERRER obtenus en diffraction électronique montrent un début d'organisation des cristallites qui fournit un support à cette hypothèse. Nous avons alors cherché s'il existait dans les mailles réciproques tricliniques trouvées des rangées orthogonales à l'axe a^*, permettant de définir une maille réciproque monoclinique, la direction de la fibre étant l'axe binaire.

La maille (b) décrite ci-dessus a seule donné les résultats espérés. En effet, deux rangées, aux erreurs de calcul près, soit moins de 10', peuvent être considérées comme perpendiculaires à a^* : ce sont les rangées $[21\bar{2}]^*$ et $[3\bar{4}0]^*$. De plus, $d_{21\bar{2}}$ est égal à 1,90 Å. Or la réflexion de paramètre double, 3,80 Å appartient, d'après nos diagrammes, à la strate équatoriale.

La maille réciproque ainsi calculée est la suivante :

$$\begin{cases} a^* = 0,52548 \\ b^* = 0,22572 \\ c^* = 1,0306 \end{cases} \qquad \beta = 81,5° \pm 1°$$

La maille directe correspondante, de même volume que la maille de départ est alors définie par :

$$\begin{cases} a = 3,85 \text{ Å} \\ b = 4,43 \text{ Å} \\ c = 3,92 \text{ Å} \end{cases} \qquad \begin{array}{l} \beta = 98,50° \pm 1° \\ V = 66,15 \text{ Å}^3 \end{array}$$

L'ensemble des réflexions, reproductibles ou non, observées sur les différents diagrammes caractérisant la forme α est indexé par une maille multiple de celle-ci, dont les paramètres ont été ajustés, compte-tenu des erreurs inhérentes à la méthode de calcul :

$$\alpha' \begin{cases} a = 7,65 \text{ Å} \pm 0,05 \\ b = 4,43 \text{ Å} \pm 0,05 \\ c = 7,86 \text{ Å} \pm 0,05 \end{cases} \qquad \begin{array}{l} \beta = 99° \pm 1° \\ V = 265 \text{ Å}^3 \end{array}$$

Il est intéressant de remarquer qu'une autre maille multiple, plus petite, peut être envisagée (α). (Figure I.3.).

$$\alpha \begin{cases} a' = 4,04 \text{ Å} \pm 0,05 \\ b' = 4,43 \text{ Å} \pm 0,05 \\ c' = 7,84 \text{ Å} \pm 0,05 \end{cases} \qquad \begin{array}{l} \beta = 110° \pm 1° \\ V = 132,30 \text{ Å}^3 \end{array}$$

Elle n'indexe que les réflexions reproductibles du diagramme de la forme α. (Tableau I.3).

IV - 3 - Conclusions :

La parenté entre la maille α et la maille β est manifeste (Figure I.4). Ce schéma met encore une fois en évidence l'importance de la périodicité 3,23 Å : elle est l'élément caractéristique du réseau. On voit également que le module de la rangée [201] est le même pour les deux formes.

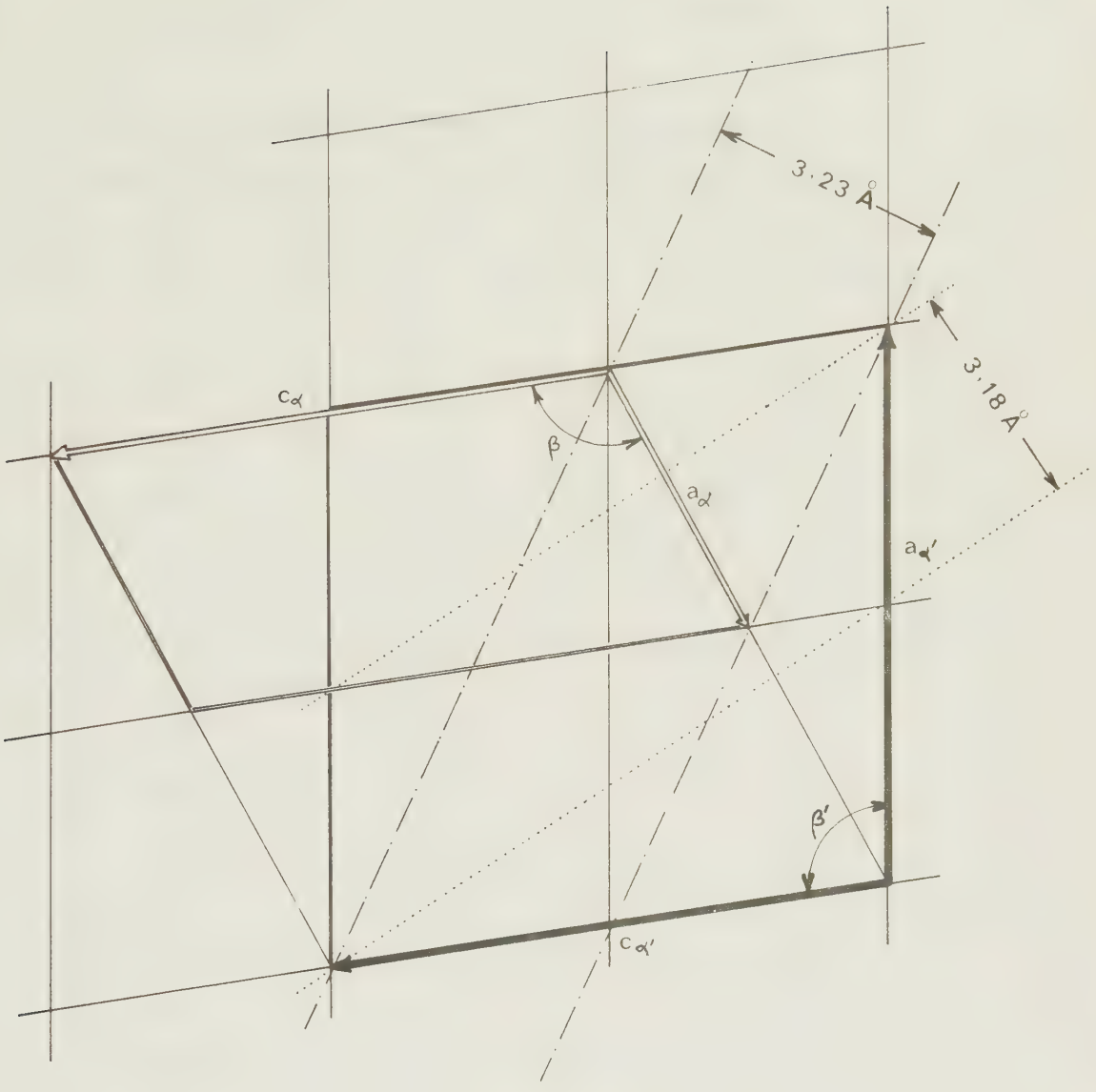


Figure I.3.

maille " α "

maille " α' "

TABLEAU I.3.

$(SN)_x$ α

Maille α : $a = 4{,}04$ Å, $b = 4{,}43$ Å, $c = 7{,}86$ Å, $\beta = 109{,}30°$

d_{hkl} observés	d_{hkl} calculés	hkl (1)
3,78	3,789	100
3,24	3,244	$\bar{1}02$
2,85	2,839	012
2,46	2,463	003
2,29	2,294	102
2,215	2,215	020
2,12	2,122	021
2,035	2,036	112
1,98	1,979	$\bar{2}02$
1,93	1,934 1,932	$\bar{1}04$ $\bar{1}21$
1,90	1,899 1,899	022 200
1,84	1,849 1,829	004 $\bar{1}22$
1,82	1,827 1,809	$\bar{2}03$ 103
1,76	1,774 1,746	$\bar{1}14$ 210
1,62	1,622	$\bar{2}04$
1,59	1,593	122 211
1,52	1,523	$\bar{2}14$
1,445	1,448 1,442	031 220
1,37	1,376 1,371	130 032
1,31	1,309	$\bar{2}24$
1,29	1,285	$\bar{3}12$
1,24	1,24 1,239	132 $\bar{2}22$ $\bar{2}06$
1,17	1,174	$\bar{1}34$
1,05	1,051 1,048	$\bar{3}16$ 142

Cette comparaison nous a menée à reconsidérer les diagrammes de WEISSENBERG que nous avons réalisés. Nous avons déjà signalé que la plupart des réflexions de la strate équatoriale étaient dédoublées. Seules celles de la rangée $[10\bar{2}]^*$ ne le sont pas.

Nous avons alors supposé que le cliché représentait la superposition de deux diagrammes . La maille β avait été déduite des positions des réflexions intenses. Le réseau obtenu à partir des réflexions faibles correspond à celui de la maille α, aux erreurs de détermination près.

Les relations géométriques entre les deux réseaux sont celles décrites par la figure I.4.

L'obtention d'une maille cristalline distincte caractérisant chaque forme nous permet de conclure à l'existence d'un polymorphisme, les deux formes pouvant, au moins un certain temps, coexister au sein d'un même édifice cristallin. L'étude du polymorphisme sera poursuivie dans le dernier chapitre.

V - GROUPES DE SYMETRIE :

L'étude des extinctions présentées par les différents types de clichés obtenus, tant en diffraction des Rayons X qu'en diffraction électronique, nous a permis de déterminer les groupes d'espace.

- Pour la forme α, seule apparaît avec certitude l'extinction du type :

$$k = 2n + 1 \text{ , pour les réflexions } \{0k0\}$$

Le manque de reproductibilité des diagrammes ne permet pas de donner d'autres précisions.

- Pour la forme β, nous avons observé les extinctions systématiques suivantes :

$$k = 2n + 1, \text{ pour les réflexions } \{0k0\}$$

$$l = 2n + 1, \text{ pour les réflexions } \{h0l\}$$

Le groupe d'espace correspondant est alors $P2_{1/c}$. La maille contenant quatre atomes de soufre et d'azote, ils seront donc en position générale.

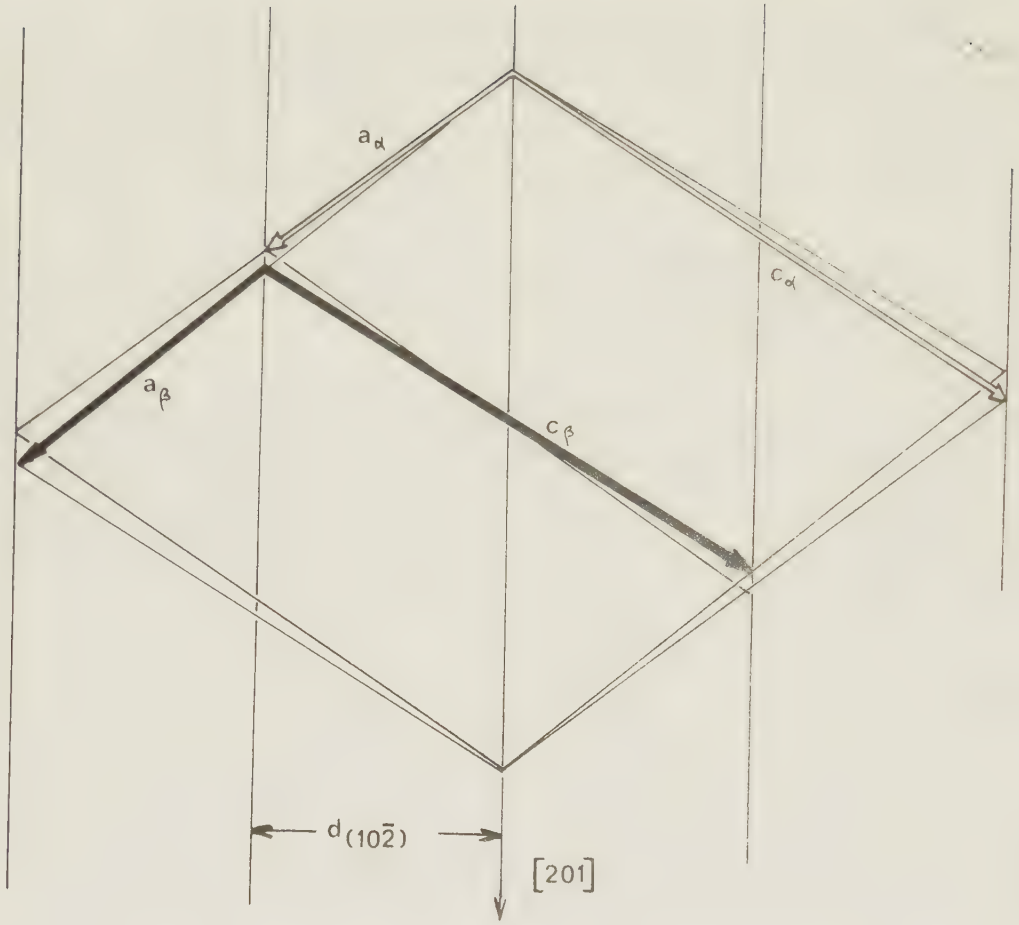


Figure I.4.

Relation entre les mailles α et β.

Connaissant les paramètres, le groupe d'espace et le nombre d'atomes par maille de la forme β, nous avons pu entreprendre la détermination de sa structure. Nous essaierons ensuite de voir comment celle de la forme α peut en être déduite.

Chapitre II

Problèmes posés par l'analyse des structures au moyen de la diffraction des électrons rapides

I - THEORIE DE LA DIFFRACTION :

En 1927, DAVISSON et GERMER d'une part, THOMSON et REID d'autre part, vérifièrent l'hypothèse de LOUIS de BROGLIE en montrant que les électrons, comme les Rayons X peuvent être diffractés par les cristaux.

Cependant, il fallut attendre 1949 pour que VAINSHTEIN et PINSKER réalisent les premières projections du potentiel à partir des intensités des diagrammes de diffraction. Depuis, les résultats, limités, qui ont été obtenus avec cette méthode dans plusieurs laboratoires ont été très discutés. Nous allons essayer d'expliquer les raisons de cette situation.

I - 1 - Cas cinématique :

Dans les années qui ont suivi la découverte de la diffraction des électrons, les calculs théoriques d'intensité ont été dérivés de ceux qui étaient faits en diffraction X par analogie directe : l'approximation cinématique de la théorie de la diffraction a ainsi permis de décrire parfaitement la géométrie des diagrammes de diffraction et, dans certains cas particuliers, de calculer les intensités diffractées avec une précision suffisante pour qu'elles puissent servir à des déterminations de structure (VAINSHTEIN, 1956, 1964).

Mais le nombre de ces cas était limité, ainsi que l'analyse théorique le montre (Annexe 1).

I - 2 - Cas à deux faisceaux :

L'approximation à deux faisceaux de la théorie dynamique de la diffraction introduite par BETHE (1928) a alors été développée, principalement par MAC GILLAVRY (1940), HEIDENREICH (1949), KATO (1952) et PINSKER (1953).

BLACKMAN (1939) dans le cadre de cette approximation a relié la valeur de l'intensité diffractée à l'épaisseur et à l'orientation du cristal, fournissant ainsi une méthode de corrections qui a été employée avec un certain succès.

Les possibilités d'études parallèles en microscopie et en diffraction offertes par les microscopes électroniques ont mis en évidence quelques années plus tard les limites de cette approximation (Annexe 1) et également en conséquence celle de l'approximation cinématique.

I - 3 - Comparaison entre la diffraction des R.X. et des électrons

Les approximations obtenues par analogie avec les Rayons X ne sont donc pas généralement valables. Ce fait provient des différences fondamentales qui existent entre les deux techniques.

a) L'interaction des électrons avec la matière est beaucoup plus forte que celle des rayons X, avec un facteur de l'ordre de 10^3. De ce fait, les faisceaux diffractés par un cristal parfait de 10 à 100 Å d'épaisseur ont une intensité importante : l'épaisseur correspondante en diffraction X serait égale à plusieurs microns.

b) Les électrons ne pouvant traverser qu'une épaisseur réduite de matière sans être absorbés, les cristaux étudiés en diffraction sont minces : leur épaisseur est inférieure à 500 Å. La condition de Laue dans cette direction étant mal satisfaite, un allongement des volumes d'interférence dans la direction parallèle au faisceau se produit.

c) Enfin, pour des tensions d'accélération comprise entre 50 et 100 KV, la longueur d'onde associée aux électrons va de 0,05 à 0,035 Å. Dans

la construction d'EWALD, le rayon de la sphère est environ trente fois plus grand qu'en diffraction X.

La taille de la sphère et l'allongement des spots font que la probabilité d'obtenir plusieurs faisceaux diffractés intenses en même temps est très élevée alors qu'elle est presque nulle en diffraction X.

La théorie complète de la diffraction des électrons par les cristaux doit rendre compte de ces faits, c'est-à-dire de l'existence de nombreux faisceaux diffractés simultanément.

I - 4 - Cas dynamique :

BETHE (1928) avait montré que, le potentiel d'un cristal étant périodique, la solution du problème résidait dans la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER pour un électron dans le cas d'un potentiel triplement périodique.

La résolution de cette équation peut se faire de différentes manières :

. On peut considérer qu'il existe une infinité de centres diffractants à l'intérieur du cristal et appliquer le principe d'HUYGENS pour déterminer l'amplitude de l'onde transmise en un point hors du cristal. Ce traitement permet de tenir compte des diffractions multiples (FUJIWARA, 1959).

. Une autre approche du problème peut se faire en supposant le cristal formé de lamelles bidimensionnelles de faible épaisseur (moins de 20 Å) et en composant les ondes diffractées par les lamelles successives (COWLEY et MOODIE, 1957, 1958).

. Enfin, il est possible de considérer le cristal dans son ensemble en admettant que le réseau est parfait. Ce traitement fournit l'interprétation la plus générale. Après BETHE, STURKEY (1957), NIEHRS (1959) et FUJIMOTO (1959) ont développé ce point de vue en utilisant un formalisme mathématique basé sur la méthode matricielle, méthode bien adaptée aux calculs par ordinateur.

Il faut bien remarquer que, jusqu'à présent, les recherches effectuées ont permis essentiellement de prédire pour un cristal de structure simple connue, généralement cubique, les intensités des faisceaux diffractés et de les comparer avec la valeur observée.

Dans chaque cas, l'épaisseur, l'orientation du cristal, la nature des atomes, leurs coordonnées, les facteurs de diffusion, mais aussi l'agitation thermique et l'absorption doivent être pris en considération : chaque échantillon cristallin nécessite un traitement individuel.

La procédure inverse, c'est-à-dire la détermination des paramètres de la structure à partir des intensités diffractées "dynamiques", sans aucune hypothèse préalable, ne peut actuellement être faite ; l'information structurale apparaît diluée dans un ensemble d'informations complexes.

II - STRUCTURES DETERMINEES AU MOYEN DE LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE :

II - 1 - Domaines d'application de l'approximation cinématique :

L'analyse des structures par diffraction des électrons rapides, au sens où on l'entend en diffraction X, reste donc pour le moment limitée au cas où l'approximation cinématique est applicable, moyennant quelques corrections pour des effets "dynamiques".

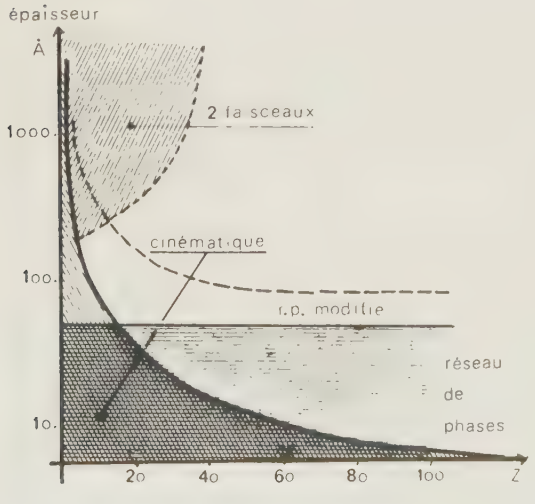


Figure II.1.

Nous avons emprunté à COWLEY (1968) un graphique (Figure II.1) montrant les domaines d'application de cette approximation, pour des électrons accélérés sous 50 KV. (Lorsque la longueur d'onde diminue, la taille des domaines correspondants croît). Nous voyons que les limites sont étroites : *seuls sont utilisables des cristaux dans lesquels les domaines cristallins cohérents sont assez réduits, de par l'épaisseur même du cristal ou à cause de défauts à l'intérieur de*

celui-ci de telle sorte que quelques mailles ou dizaines de mailles, seulement, séparent les discontinuités. Les cristaux contenant des éléments lourds ne peuvent être étudiés, sans précaution.

Les composés dont la structure peut être déterminée par cette méthode sont alors précisément ceux pour lesquels la diffraction X ne donne pas de renseignement satisfaisant.

Il n'est en effet quelquefois pas possible, malgré la mise en oeuvre de techniques de croissance élaborées d'obtenir des cristaux de certains composés ayant des dimensions suffisantes pour être étudiés en diffraction X. Il arrive également qu'un composé ne soit produit, notamment lors de réactions à l'état solide, qu'en très faibles quantités. Enfin, certaines substances moléculaires, telles que les polymères, ne peuvent de part la nature de leurs liaisons donner des cristaux de bonne qualité.

Les propriétés physiques et chimiques de ces produits étant liées étroitement à leur structure, il est d'un grand intérêt de la déterminer ou tout au moins de fournir un modèle de structure suffisant pour faire des calculs théoriques par ailleurs.

Nous allons maintenant, en faisant une revue des structures déterminées à ce jour, montrer plus précisément quels sont ces composés.

II - 2 - Résultats obtenus :

VAINSHTEIN (1964) et COWLEY (1967) ont donné une analyse des structures qui ont été déterminées. Nous citerons les plus marquantes.

La plupart de ces structures ont été publiées par des chercheurs issus d'un nombre restreint de laboratoires, sous la direction de :

. PINSKER et VAINSHTEIN (Institut de Cristallographie de l'Académie des Sciences, Moscou),
. COWLEY et MOODIE (Ecole de Physique, Université de Melbourne),
. NAGAKURA, UYEDA... (Japon).

Quelques chercheurs français ont entrepris postérieurement des recherches de ce type : TRILLAT (1952), MICHEL (1956).

Ces travaux concernent les structures de :

a) Films minces de métaux et d'alliages, obtenus par dépôt sous vide des constituants, et leurs oxydes, nitrures, carbures, halogénures, sulfures....

Nous pouvons citer les chlorures de baryum, anhydre et hydratés, qui ont été les premiers étudiés (PINSKER et VAINSHTEIN, 1949), le carbonate basique de plomb (COWLEY, 1956), le carbure de nickel (NAGAKURA, 1957), ces deux derniers donnant lieu à des développements théoriques importants. L'étude des surstructures apparaissant dans les alliages (OGAWA et WATANABE, 1962) a été particulièrement spectaculaire dans la mise en évidence des "longues périodes" (FUJIME et al., 1964).

b) Minéraux, en particulier les argiles. La microscopie, associée à la diffraction électronique, constitue un outil de recherche irremplaçable dans ce domaine (BRINDLEY et al., 1961). Les diagrammes obtenus sur des monocristaux ont permis de caractériser par leurs mailles certains composés de cette famille, trop mal cristallisés pour donner des informations valables en diffraction des rayons X. Des diagrammes de texture ont été utilisés par ZVYAGIN et ses collaborateurs pour la détermination de la structure de nombreux composés, en particulier la kaolinite, la montmorillonite, la celadonite (1952, 1954, 1957). TCHOUBAR et ROTHUREAU ont repris récemment l'étude de la structure de la sépiolite, déjà déterminée en diffraction X, pour la préciser.

c) Composés polymères naturels et synthétiques. Après les travaux de HONJO et WATANABE (1958) sur la cellulose, de VAINSHTEIN et al. (1958) sur les paraffines et de VAINSHTEIN et TATARINOVA (1966) sur les polyglutamates, cette étude s'est beaucoup développée, surtout dans le domaine des polymères synthétiques.

Des méthodes de croissance en solutions diluées ont permis d'obtenir des monocristaux de nombreux hauts polymères (KELLER, 1957) de dimensions adaptées à la microscopie et à la diffraction électroniques (BLUNDELL, KELLER et KOVACS, 1966). Les mailles, les empilements de

plusieurs composés ont ainsi été mis en évidence, ainsi que leurs macles (WITTMANN, 1971).

d) Composés hydrogénés. Les possibilités de détection des atomes d'hydrogène données par la diffraction électronique et dont nous traiterons à la fin de ce chapitre ont été largement exploitées : VAINSHTEIN et ses collaborateurs ont localisé l'hydrogène dans la dicétopipérazine (1954), dans l'urée et la thiourée, COWLEY (1953) dans l'acide borique et certaines paraffines (1951) et HONJO et SHIMAOKA (1957) dans la forme cubique de la glace.

e) Composés désordonnés lamellaires. Il convient de citer également les travaux faits sur des composés lamellaires à structure désordonnée, tel l'acide borique (COWLEY, 1953) ou à intercalaires, tels les produits de réaction du graphite avec des sels (COWLEY et IBERS, 1956 ; CROFT, 1960) et des composés lacunaires (WATANABE et al., 1967).

La structure du polynitrure de soufre fournira un exemple de détermination pour les composés désordonnés fibreux.

III - METHODES DE FOURIER : Problèmes propres à la diffraction électronique

Les méthodes employées lors de la détermination des structures cristallines à partir des données de la diffraction électronique sont identiques à celles utilisées en diffraction X et, de ce fait, elles sont bien connues. Nous les étudierons en détail dans le chapitre suivant, consacré à la structure du polynitrure, en considérant leur application à un problème particulier.

Nous n'envisagerons maintenant que les caractéristiques essentielles propres à la diffraction des électrons.

III - 1 - Séries "potentiel" :

a) Coefficient de reliabilité : La diffraction des électrons est déterminée par la distribution du potentiel à l'intérieur du cristal. Ce potentiel est une fonction périodique continue dont les maxima correspondent aux grandes densités de charges, c'est-à-dire aux positions des atomes.

Le potentiel en un point xyz de la maille élémentaire peut être obtenu par sommation des séries de FOURIER suivantes :

$$\frac{2\Pi me}{h^2} V(xyz) = \frac{1}{\Omega} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp - 2\Pi i (hx + ky + lz)$$

Seuls les modules des facteurs de structure peuvent être déduits des données expérimentales : leur phase est inconnue. L'élaboration d'un modèle de structure permet de calculer les phases théoriques correspondantes, qui seront affectées aux facteurs de structure observés. Le calcul des séries "Potentiel" devient alors possible. Le modèle est ensuite amélioré par étapes successives, jusqu'à obtention d'une bonne coïncidence entre les valeurs observées et calculées des facteurs de structure.

Cette coïncidence est chiffrée par ce que l'on appelle le "facteur de reliabilité", R_1 défini de la manière suivante :

$$R = \frac{\left| \left| \sum F_{obs} \right| - \left| \sum F_{cal} \right| \right|}{\left| \sum F_{cal} \right|}$$

L'analyse des structures réalisées à partir de la diffraction électronique montre que, dans l'ensemble, le facteur de reliabilité n'est jamais inférieur à 0,15. Par comparaison, les coefficients publiés pour les structures aux Rayons X sont maintenant couramment de l'ordre de 0,06 - 0,09. Quelles sont les raisons de cette différence ?

Ces raisons sont nombreuses et de nature différente.

D'abord, les mesures d'intensité sont insuffisamment précises et ainsi que nous l'avons montré, les facteurs de structure calculés sont inexacts, étant données les limites d'applicabilité de l'approximation cinématique.

Ensuite, la plupart des structures ont été déterminées à partir de diagrammes de poudre ou de texture et les structures déterminées aux rayons X dans les mêmes conditions n'ont pas de meilleur coefficient de reliabilité.

Mais, à côté des ces raisons pratiques, il en existe de plus fondamentales. La figure II.2 montre sur un exemple qui nous concerne particulièrement que les courbes de facteurs de diffusion pour les électrons ont une plus grande pente que celles des rayons X. Cette différence s'accroît avec le numéro atomique de l'élément : peu sensible pour l'azote, elle est déjà notable pour le soufre.

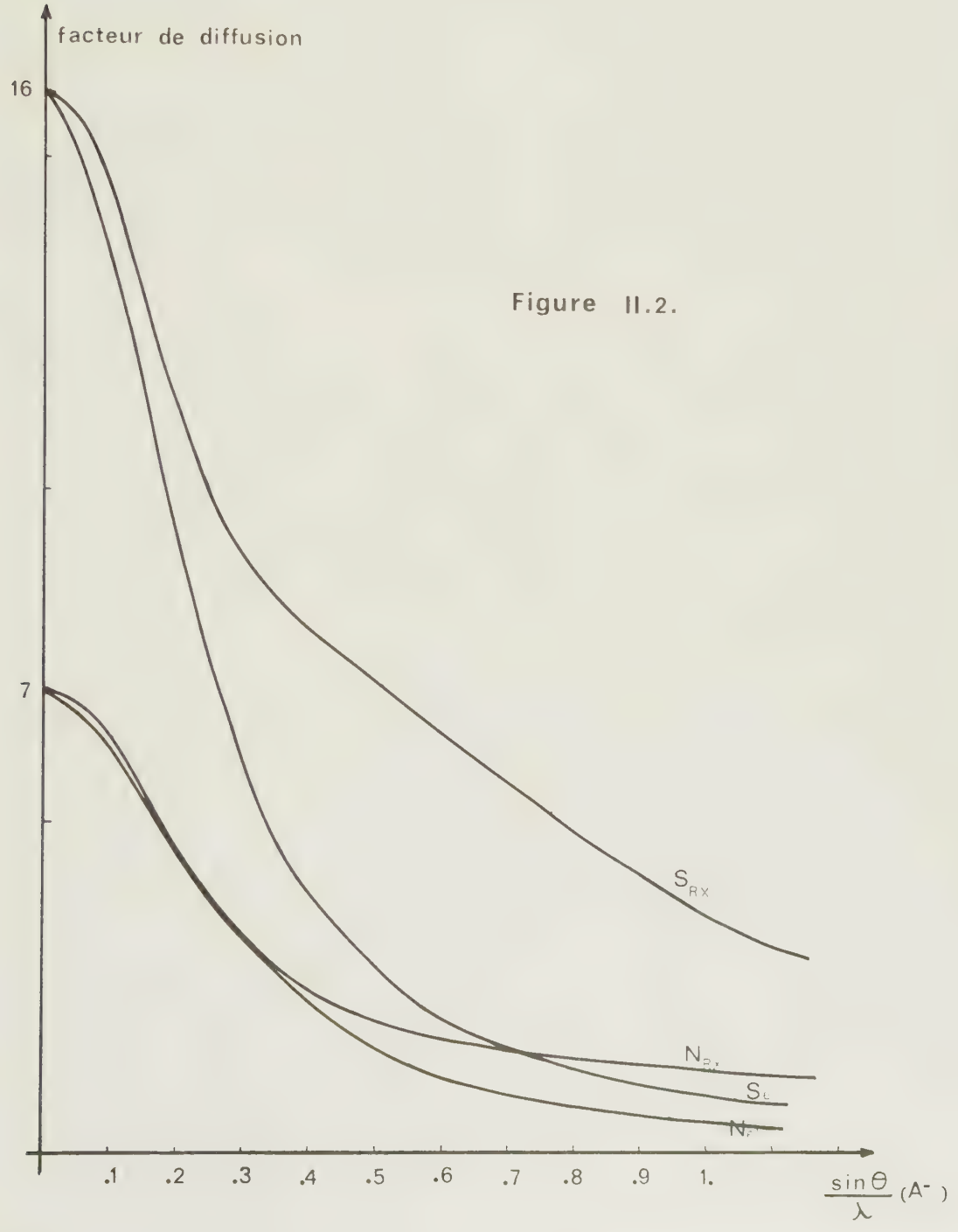


Figure II.2.

Cette différence est encore plus importante évidemment au niveau des intensités et celles-ci atteignent en diffraction électronique le minimum mesurable plus rapidement qu'en diffraction X. Le nombre des réflexions enregistrées devrait être dans le cas général plus faible.

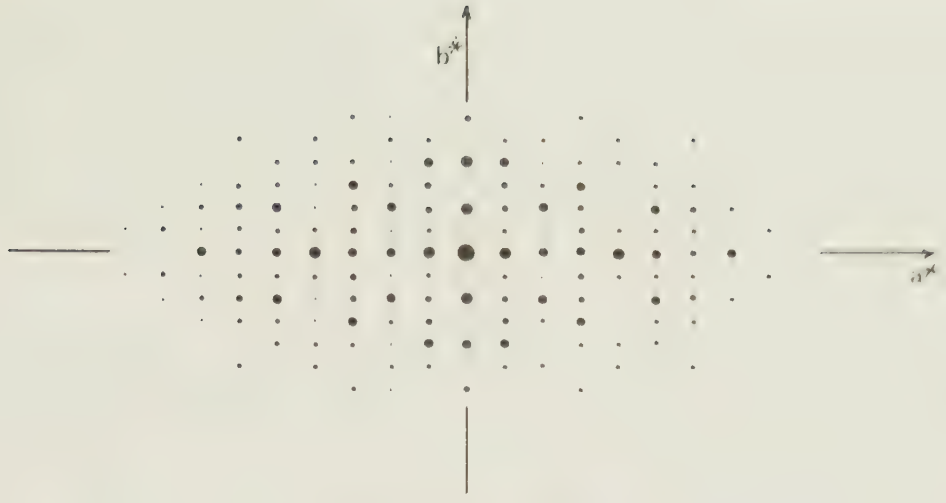
Ce manque relatif d'informations est compensé, lors du calcul du potentiel, par le fait que le rapport de la dernière à la première intensité mesurable, pour un même $(\frac{\sin \theta}{\lambda})$ terminal, est plus faible qu'avec les rayons X. *Les séries potentiel ont donc une convergence meilleure et plus rapide.*

Mais comme le signale VAINSHTEIN, la fonction "potentiel" est plus étalée que celle donnant la densité électronique. Les pics correspondants sont donc moins bien définis. Ce phénomène *amoindrit la précision lors des déterminations des coordonnées atomiques.*

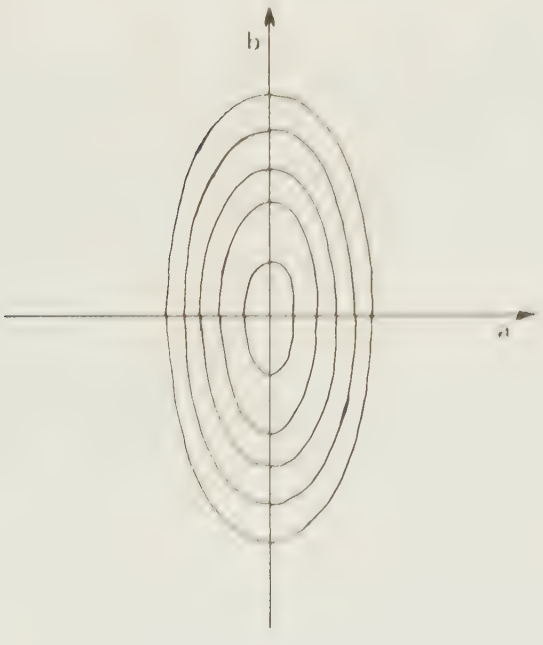
b) Cas des projections : D'autre part, l'étude de la structure se fait souvent en diffraction électronique uniquement à partir de *projections du potentiel* sur les plans principaux. Si les matériaux étudiés sont obtenus sous forme de monocristaux, seul un nombre limité de plans de l'espace réciproque est en général enregistré, et ce sont souvent des plans de base. Le nombre d'informations enregistrées, quelle que soit la méthode, est,de toute façon, trop réduit pour entreprendre une synthèse tridimensionnelle.

Il est également possible que, de par la géométrie du cristal, la forme du champ d'interférences et les réflexions elles-mêmes soient allongées dans certaines directions. Les pics de la projection réalisée dans ces conditions sont alors asymétriques (Figure II.3). Leur forme est l'inverse de celle du champ d'interférences et leur courbure est plus faible dans leur grande dimension. L'erreur faite sur les coordonnées est anisotrope et s'accroît encore.

Tout cela, ajouté au fait que les informations tirées des séries bidimensionnelles sont moins précises, ainsi que les premiers travaux aux Rayons X l'ont montré, explique les valeurs observées des coefficients de reliabilité. *Nous verrons au cours du chapitre suivant quel rôle joue effectivement ce coefficient en détermination de structures par diffraction électronique.*



champ d'interférences



pic de potentiel

Figure II.3.

III - 2 - Détectabilité des atomes légers :

Si donc, pour des raisons fondamentales, inhérentes à la méthode même, les informations structurales tirées de la diffraction électronique sont moins précises que celles tirées de la diffraction X, il existe cependant un cas où les résultats sont meilleurs : c'est celui des composés formés d'éléments très légers parmi des éléments lourds. La raison en est la suivante :

L'analyse de la formule de MOTT (Annexe 1) montre (Figure II.4) que *le facteur de diffusion ne dépend pas directement du nombre atomique de l'élément comme en diffraction X*. Sachant que la valeur de f_x (0) détermine la possibilité de détection d'un atome dans cette technique, l'intérêt de la propriété que nous venons de signaler apparaît immédiatement.

La figure II.4 montre également que la différence entre les valeurs extrêmes de f_{el} (0), correspondant à l'élément le plus léger et l'élément le plus lourd, est beaucoup plus faible qu'en diffraction X. Or, en utilisant dans les deux hypothèses la théorie cinématique, le facteur de diffusion apparaît au carré dans le calcul de l'intensité.

De ce fait, en diffraction électronique, la contribution des atomes légers à l'intensité diffractée totale est plus importante. *La hauteur de leurs pics de potentiel sur les projections est alors non négligeable.*

En conclusion, la détectabilité des atomes légers en présence d'atomes lourds est une caractéristique fondamentale de cette technique. En particulier, on a pu montrer que la détectabilité des atomes d'hydrogène par rapport à ceux de carbone est 2,5 fois plus grande qu'aux rayons X dans les composés organiques.

La comparaison (Figure II.5) des projections de la molécule de dicétopipérazine sur le plan (001) réalisées avec les rayons X par COREY (1938) et les électrons par VAINSHTEIN (1954) est particulièrement représentative de cette propriété.

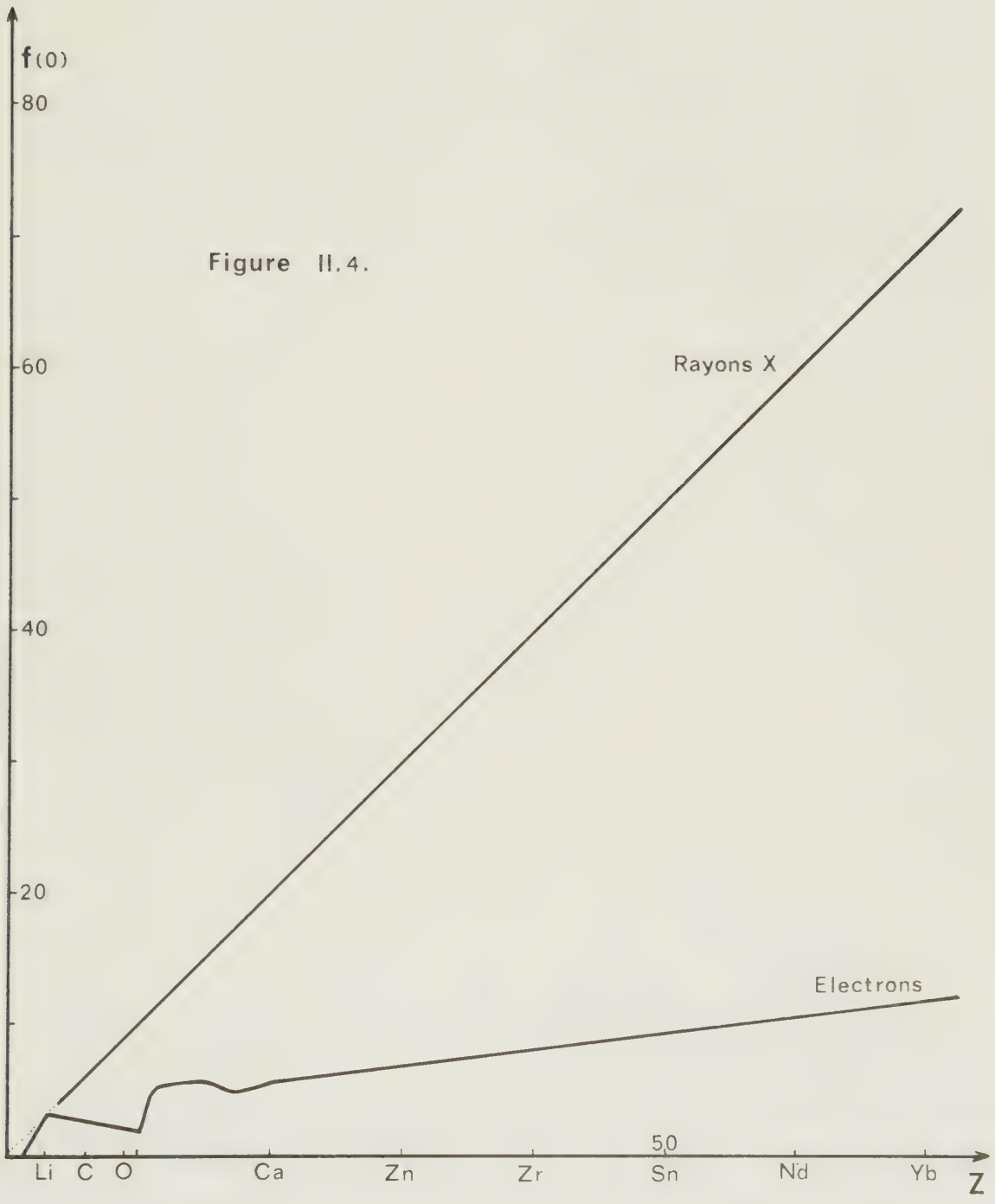


Figure II.4.

Actuellement, la technique de diffraction des neutrons s'est beaucoup développée et permet d'obtenir des résultats encore plus intéressants†. Cependant, cette technique exige une assez grande quantité de matière et la diffraction des électrons garde son intérêt dans l'étude des microcristaux.

† *Il faut noter à ce sujet que les résultats diffèrent quelque peu suivant les techniques utilisées : les rayons X interagissent avec les électrons, les neutrons avec le noyau et les électrons avec l'ensemble de l'atome. Des différences sensibles ont été observées dans la longueur des liaisons. Dans* NH_4Cl, *la liaison N - H est égale à : 1,03 Å aux neutrons, 1,02 aux électrons, 0,94 aux rayons X.*

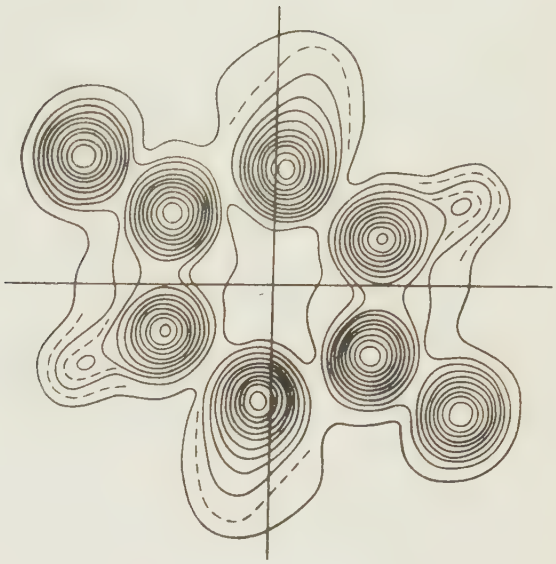
Figure II.5.

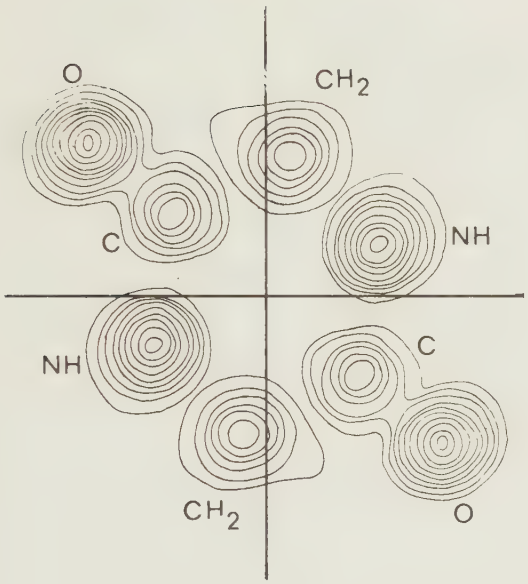
Structure de la Dicétopipérazine

Plan (001)

Projection de la densité électronique

(COREY)

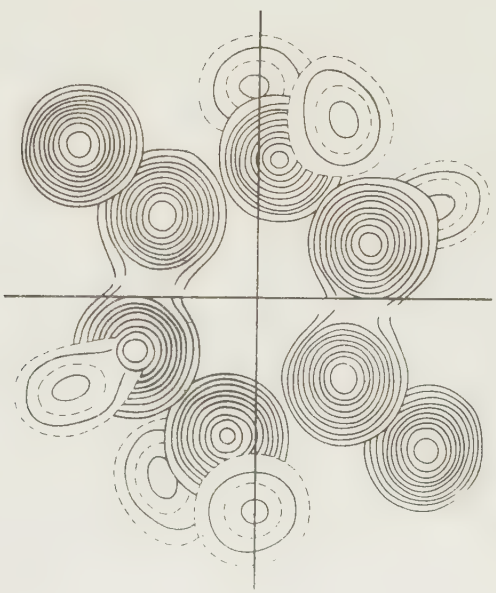




Projection du potentiel

(VAINSHTEIN)

Projection généralisée du potentiel



Chapitre III

Détermination de la structure

I - OBTENTION DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES :

I - 1 - Mesure des intensités :

a) Problème théorique :

. Les diagrammes de microdiffraction doivent être réalisés sur des cristaux supposés uniques. Les clichés présentant des réflexions interdites, qui peuvent révéler des effets dynamiques, doivent être éliminés dans la mesure du possible. Dans l'hypothèse où, de par la texture de l'échantillon, cet effet est toujours visible, il convient de sélectionner les clichés où il est le plus faible : les intensités seront corrigées par ailleurs.

. Les diagrammes de points obtenus en diffraction électronique présentent la symétrie correspondant à une des 6 classes bidimensionnelles suivantes :

2 2mm 4 4mm 6 6mm.

On peut ainsi déterminer les réflexions homologues. *Leurs intensités sont théoriquement égales.*

L'obtention d'un diagramme vérifiant cette égalité des intensités n'est possible que si le cristal, d'épaisseur uniforme dans la zone d'étude, est orienté par rapport au faisceau incident de telle sorte que le plan réciproque cherché soit exactement parallèle au film. La réalisation de ce parallélisme nécessite souvent l'emploi d'un dispositif spécial d'orientation.

. Lors de la mesure des intensités, il faut vérifier que les taches les plus intenses sont encore dans la zone où le noircissement de l'émulsion sous l'impact des électrons est linéaire.

Si l'on effectue un enregistrement microdensitométrique des intensités, cette vérification se fait immédiatement : le noircissement du film est comparé à un "coin" optique linéaire. Les réflexions non accessibles signalent les clichés impropres à l'analyse structurale.

La méthode la plus recommandée reste cependant celle qui consiste à réaliser une série de clichés avec des temps de pose croissants ou plus exactement logarithmiques. Les intensités mesurées sur les différents clichés sont ensuite mises à la même échelle.

b) Problème pratique :

La durée de vie sous le faisceau d'électrons d'un cristal de polynitrure est de l'ordre de une à deux minutes, quand il est de petite taille et non encore hydrolysé en surface.

Dans ces conditions, l'obtention du diagramme *brut* et quelquefois de la photographie correspondante de l'échantillon est tout ce que l'on peut espérer. Il n'est pas question de chercher une orientation meilleure. Presque tous les clichés présentent des réflexions interdites dues à la double diffraction : le tri que nous pouvons effectuer se fait, non sur les clichés eux-mêmes, mais sur les enregistrements densitométriques correspondants où les rapports entre les intensités des spots normaux et interdits sont bien visibles.

Par contre, une sélection rigoureuse a été réalisée pour éliminer certains clichés provenant de cristaux maclés : nous avons signalé antérieurement que les cristallites étudiés en diffraction des Rayons X étaient maclés. Ceci se produit également à plus petite échelle. Les cristaux maclés ont le plan (100) commun. Les réseaux réciproques correspondants sont représentés par la figure III.1.

Nous voyons que pour les plans réciproques $(001)^*$, il n'est pas possible de savoir s'ils proviennent d'un ensemble maclé. Cela est plus facile pour l'orientation $(100)^*$.

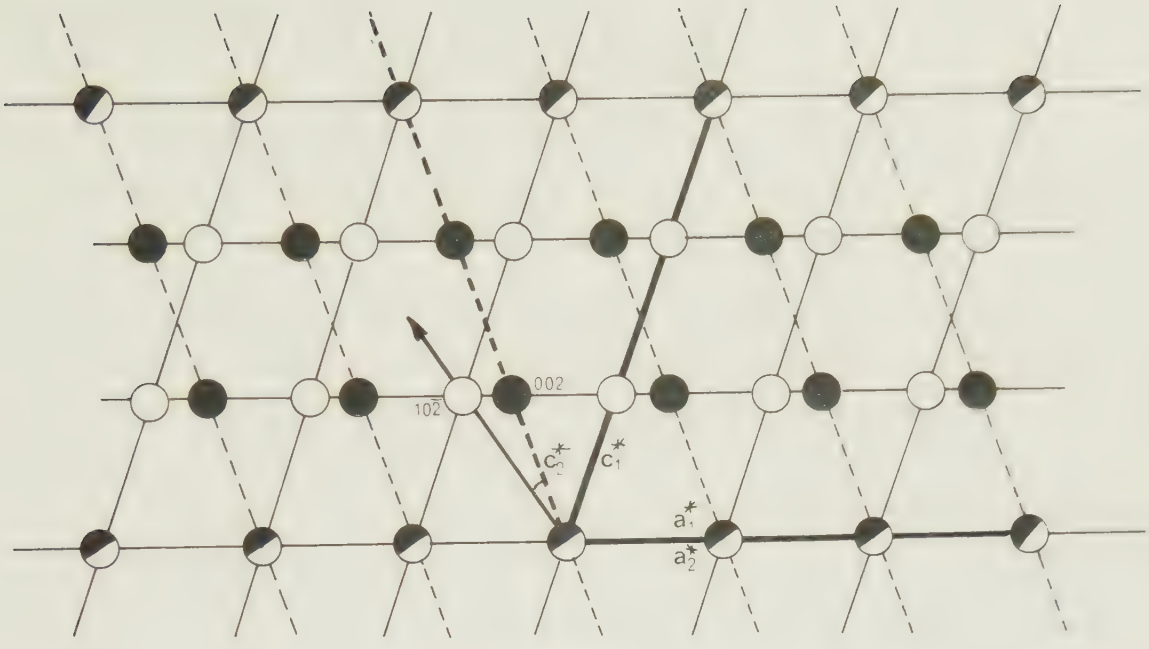


Figure III.1.

En effet, nous observons dans ce cas à côté de la réflexion {002} d'un individu la réflexion {10$\bar{2}$} de l'autre. Cette coïncidence est due à l'allongement des taches de diffraction, au petit angle entre les rangées |001| et |201| des deux individus et surtout à l'intensité très forte de la réflexion {10$\bar{2}$}.

Cela permet d'éliminer presque sans ambiguïté les clichés provenant de cristaux maclés pour cette orientation.

Nous avons effectué l'enregistrement des intensités des réflexions des plans $(100)^*$ et $(001)^*$ avec un microdensitomètre JOYCE, Mark 3. Le balayage a été réalisé dans la direction perpendiculaire à l'axe de fibre qui est celle d'allongement des taches reliées par une traînée de diffusion. La valeur de l'intensité a été déduite de la hauteur des pics.

I - 2 - Calcul des facteurs de structure :

Le polynitrure de soufre peut être caractérisé de la manière suivante :

a) Le composé est formé d'atomes légers (S : 32, N : 14).

b) La maille élémentaire est petite (132 $\mathring{A}^3$) et ne contient qu'un nombre restreint d'atomes (8). La symétrie est peu élevée (Groupe $P2_{1/c}$).

c) Les cristaux individuels dans les aggrégats observés en microscopie électronique sont de petite taille, tout au moins dans les directions perpendiculaires à l'axe de fibre (150 à 200 $\mathring{A}$).

d) L'observation de traînées diffuses sur les diagrammes de diffraction électronique et de diffraction X ainsi que dans ce dernier cas des réflexions diffuses et de "surstructure" permet d'affirmer que ces cristaux présentent des défauts tels que les domaines cohérents ont des dimensions dans la direction perpendiculaire à l'axe de fibre très inférieures à celles du cristal. (L'étude de ces phénomènes sera développée par ailleurs)

Ces faits nous autorisent, ainsi que cela a été montré antérieurement, à utiliser la relation cinématique :

$$I = K (F)^2$$

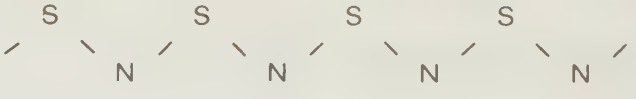
dans la détermination des facteurs de structure observés.

II - ELABORATION D'UNE HYPOTHESE DE STRUCTURE :

II - 1 - Données théoriques :

Lorsque nous avons entrepris cette étude, la conformation moléculaire du polynitrure de soufre n'était pas connue.

Ce composé était considéré comme un polymère du radical "thiazyl", les unités monomères -SN- étant arrangées tête-queue. (GOEHRING, 1956).



Les propriétés électriques et optiques du composé peuvent être décrites à l'aide de cet enchaînement pour lequel un certain nombre de formules canoniques ont été écrites:

Tout branchement entre les chaînes avait été rejeté.

CHAPMAN et ses collaborateurs (1964) avaient enregistré le spectre d'absorption infra-rouge du composé et en avaient déduit la présence de deux types de liaison soufre-azote, conformément aux formules ci-dessus.

Cette conformation en chaîne était compatible avec le groupe d'espace déterminé, $P2_{1/c}$: il suggérait l'existence de deux chaînes distinctes par maille, construites à partir de l'axe hélicoïdal et se déduisant l'une de l'autre par le plan miroir avec glissement. Les atomes devant occuper des positions générales, la possibilité d'une chaîne "linéaire" telle qu'elle est décrite ci-dessus devait être éliminée d'emblée.

II - 2 - Projections de PATTERSON :

Nous avons utilisé pour établir l'hypothèse de départ la méthode classique des projections de PATTERSON.

Les facteurs de structure observés sont obtenus expérimentalement sous la forme du carré de leurs modules. PATTERSON a montré que l'on pouvait tirer des informations structurales importantes des $|F|^2$.

Lorsque deux séries de FOURIER représentant chacune la densité électronique sont composées l'une avec l'autre (Produit de convolution), les facteurs de structure interviennent sous forme du produit des complexes conjugués. Ce produit est égal au produit des modules. La synthèse de FOURIER ainsi réalisée est de la forme :

$$P(xyz) = \frac{1}{\Omega}\left[\rho^2_{000} + 2 \sum_{h=0}^{+\infty} \sum_{k,}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \rho^2_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz)\right]$$

Elle présente des pics qui sont les extrémités des vecteurs interatomiques de la structure rapportées à une même origine. La hauteur des pics est proportionnelle au produit des facteurs de diffusion des atomes définissant le vecteur.

Au début de l'étude d'une structure, des séries bi-dimensionnelles sont d'abord généralement construites.

$$P(xyo) = \frac{1}{S}\left[\rho^2_{000} + 2 \sum_{h} \sum_{k} \rho^2_{hko} \cos 2\pi (hx + ky)\right]$$

Lorsque le composé est formé d'un nombre restreint d'atomes, comme le nôtre, ou surtout d'atomes lourds en présence d'atomes légers, ces séries permettent d'élaborer un modèle, au moins partiel, de la structure. Elles peuvent également servir à la détermination de certaines distances interatomiques.

La théorie de PATTERSON peut être transposée, en substituant les séries "Potentiel" aux séries "Densité électronique".

23 et 21 réflexions, respectivement, ont été utilisées pour construire, à l'aide d'un photosomateur de VON ELLER, les projections de PATTERSON sur les plans (001) et (100).

Nous avons déjà signalé que les diagrammes de microdiffraction dont nous disposions présentaient presque toujours des réflexions interdites par le groupe d'espace, qui sont les suivantes :

{h0l} avec l = 2n + 1
{0k0} avec k = 2n + 1

Pour la réalisation des projections, nous n'avons pas tenu compte de ce phénomène, en utilisant les facteurs de structure calculés à partir des intensités brutes.

L'analyse de ces projections a permis de repérer immédiatement les pics correspondant aux vecteurs entre les atomes les plus lourds, en l'occurence les vecteurs S-S. Les distances observées sont de plus voisines de celles existant dans S_4N_4.

A ce moment, une comparaison, en tenant compte, bien sûr, de la différence des groupes plans correspondants s'imposait entre les deux projections : *la similitude de direction et de module des vecteurs S-S ne s'expliquait que si ces atomes se trouvaient dans un plan en quelque sorte bissecteur du dièdre |(100), (001)|*. L'intensité anormalement élevée de la réflexion $\{10\bar{2}\}$ et l'orientation préférentielle observée sur les diagrammes de diffraction X fournissaient une réponse immédiate : étant donné sa position, ce plan peut être le plan moyen des atomes de soufre.

Connaissant les valeurs extrêmes de la longueur de la liaison S-N (PAULING, 1960), nous avons déterminé à partir de la projection (001) deux positions possibles pour les atomes d'azote. La projection (100) a permis de choisir l'une d'elles.

II - 3 - Calcul des facteurs de structure :

Les facteurs de structure correspondant à ces coordonnées ont été calculés à l'aide de programmes en FORTRAN pour I.B.M. 1620 écrits par SHIONO (1963) pour les Rayons X.

Cette suite de programmes bien construits et d'emploi aisé peut être utilisée presque directement pour les calculs de diffraction électronique. Il est seulement nécessaire d'introduire une longueur d'onde fictive (celle du molybdène convient parfaitement) lors de l'intrapolation des facteurs de diffusion, le programme calculant les sin θ.

Nous avons pris les valeurs des facteurs de diffusion donnés par VAINSHTEIN. L'agitation thermique a été négligée au début.

Le coefficient de reliabilité calculé pour l'hypothèse élaborée était au départ de 0,35 et 0,32 pour les zones (100) et (001).

La réalisation de projections successives du potentiel sur ces plans a permis de faire descendre ce coefficient jusqu'à 0,29 et 0,28. A ce stade, les signes des facteurs de structure calculés sont restés inchangés.

Les projections du potentiel obtenues et en particulier la projection (100) (Figure III.2) pour laquelle les positions du soufre et de l'azote sont distinctes présentent des maxima supplémentaires de faible intensité.

Une modification de l'hypothèse de structure a été faite en fonction de la position de l'un d'eux, qui était compatible avec la projection de PATTERSON. Les calculs de facteurs de structure réalisés nous ont montré que, comme l'indiquait la faible valeur du potentiel, ces maxima ne correspondaient pas à des atomes qui auraient été mal localisés au départ.

Il semblait donc que les positions trouvées étaient significatives. Elles permettaient d'ailleurs de construire un modèle qui, malgré son haut coefficient de reliabilité, pouvait être considéré comme une approche valable de la structure.

DOUILLARD (1972) a d'ailleurs pu vérifier partiellement cette hypothèse en utilisant des données de la diffraction X. Elle lui a permis d'expliquer un certain nombre de propriétés du composé.

L'affinement de cette hypothèse ne pouvait maintenant être réalisé, ainsi que nous l'avions avancé précédemment, qu'en procédant d'abord à des corrections d'intensités.

III - CORRECTION DES INTENSITES :

Les projections du potentiel obtenues présentaient tous les effets dus à l'utilisation de valeurs faussées par le phénomène de diffraction multiple.

III - 1 - Conséquences de la diffraction multiple :

Ce phénomène peut avoir deux origines, souvent difficiles à préciser :

Figure III. 2.
Projection du potentiel
sur le plan (100)

- Dans le cas d'un cristal parfait, il est d'origine dynamique et se produit par interaction des faisceaux diffractés. Le cas le plus connu est l'apparition des réflexions {200} et {222} dans les structures type "diamant", que ce soit pour le diamant lui-même ou pour le silicium (HEIDENREICH, 1950). L'apparition des réflexions interdites n'est possible que s'il existe dans le réseau réciproque un vecteur joignant deux noeuds permis équipollent à un vecteur joignant un noeud autorisé et le noeud interdit. GJØNNES et MOODIE (1965) ont défini les conditions géométriques supplémentaires imposées au faisceau incident dans ce cas, pour un cristal de groupe d'espace donné.

- Le même effet peut se produire lorsque le monocristal est en réalité constitué d'un certain nombre de cristallites séparés par des discontinuités. Ce problème a été particulièrement étudié par COWLEY, REES et SPINK (1951) lors de leur travail sur les paraffines. La diffraction par les différentes régions n'est plus cohérente : un faisceau diffracté par une région peut l'être ensuite par une seconde (*Secondary elastic or inelastic scattering*).

  A ce moment, les intensités sont considérablement modifiées et des réflexions interdites peuvent être créées, par la combinaison de deux ou plusieurs réflexions permises, indépendamment des phénomènes dynamiques qui peuvent se produire dans les régions parfaites.

  Il est possible de vérifier que ces réflexions interdites ne sont pas dues à une modification de la structure cristalline : il suffit de faire tourner le cristal d'un certain angle autour de la rangée portant ces noeuds. Ceux-ci doivent alors disparaître. La détermination des paramètres et du groupe spatial d'une substance nouvelle est souvent rendue délicate par la présence de cet effet.

  La diffraction multiple produit un affaiblissement des réflexions fortes et un renforcement des faibles. Or, lors d'une synthèse par séries de FOURIER, ce sont ces fortes amplitudes qui déterminent le schéma général. Le fait d'utiliser des valeurs plus faibles entraîne une moins bonne résolution des pics qui peuvent être légèrement décalés du fait du renforcement des petites amplitudes.

  Ces effets sont bien visibles sur les projections réalisées (Figure III.2) La comparaison des facteurs de structure observés et calculés les met

également en évidence : les termes faibles de grand $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ sont en effet surestimés par rapport aux calculés. L'inverse se produit pour les fortes réflexions.

III - 2 - Etablissement des formules de correction :

a) Introduction : Nous avons réalisé d'abord, ainsi que VAINSHTEIN (1956) le suggère, une correction graphique. Une courbe de correction, donnant en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ la valeur à retrancher à l'intensité observée est établie à partir des valeurs des intensités des réflexions interdites (Figure III.3).

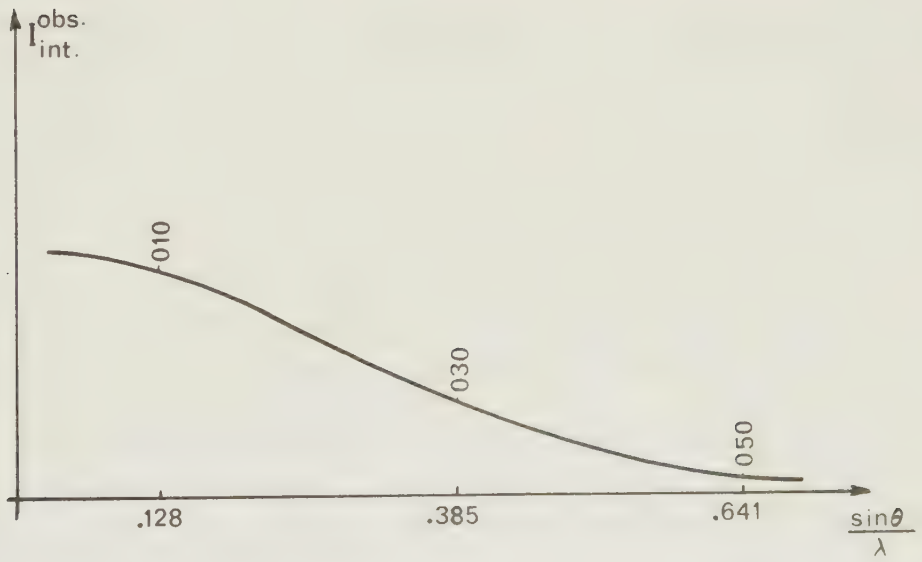


Figure III.3.

Correction graphique

Les projections de potentiel réalisées à partir de ces données corrigées ont permis de modifier les positions atomiques, entraînant une amélioration notable du coefficient de reliabilité.

Un calcul plus complet des corrections a alors été entrepris. A notre connaissance, ce type de calcul n'a jamais été fait lors de la détermination d'une structure par diffraction électronique, ou tout au moins pas directement.

COWLEY et al. (1951) ont étudié ce problème, mais en sens inverse. Partant de la structure déterminée aux Rayons X, ils ont calculé les facteurs de structure correspondant pour les électrons et déterminé les corrections à leur apporter pour les comparer aux facteurs observés.

Les corrections que nous avons faites sont basées sur une analyse descriptive du phénomène de diffraction secondaire. Il n'a pas été tenu compte des effets d'absorption. Ce traitement simple apparaît suffisant et seul justifiable, étant donné les conditions de réalisation des diagrammes étudiés.

b) Hypothèses de départ : Le cristal diffractant est supposé très mince dans la direction du faisceau incident. *Les réflexions sont alors allongées dans cette direction : il est possible de considérer que la sphère d'EWALD a un rayon infini et que les faisceaux diffractés sont parallèles au faisceau incident.*

Le calcul devant être appliqué à des plans de base du réseau réciproque, il a donc été réalisé pour des réflexions dont l'un des indices est nul. Un changement de trièdre de références permet de l'appliquer à des plans quelconques.

Un faisceau diffracté d'intensité $^{1}I_{h_1k_1}$ agit, par exemple, après passage d'une discontinuité du cristal, comme faisceau primaire. Il produit, au niveau de la réflexion h_2k_2, une intensité appelée secondaire $^{2}I_{h_2k_2}$.

L'approximation de parallélisme faite au départ permet de considérer que la distribution des intensités secondaires est identique à celle des intensités primaires.

$^{2}I_{h_2k_2}$ est donc proportionnelle à l'intensité primaire (due au faisceau incident) au noeud d'indices $(h_2 - h_1)$, $(k_2 - k_1)$. (Figure III.4).

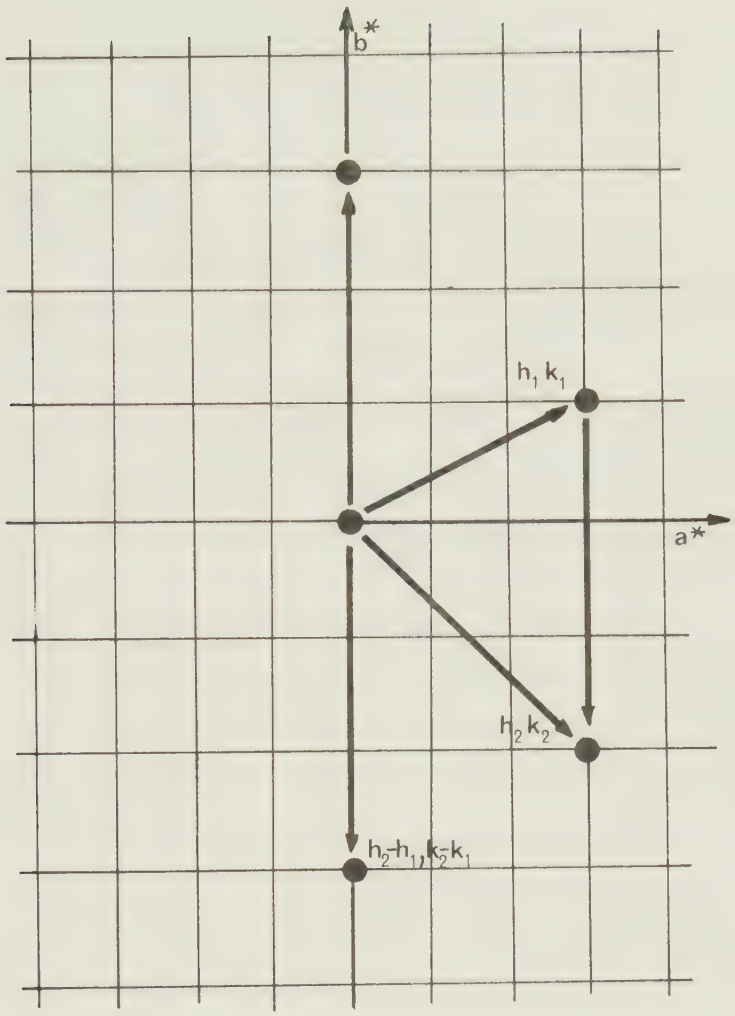


Figure III.4.

$^2I_{h_2k_2}$ est également proportionnelle à l'intensité du faisceau qui lui donne naissance.

Nous pouvons donc écrire :

$$^2I_{h_2k_2} = K\,{}^1I_{h_1k_1} \cdot {}^1I_{h_2-h_1,\ k_2-k_1}$$

Dans le cas le plus général, nous pouvons considérer que tous les faisceaux diffractés d'intensité $^1I_{h_nk_n}$ peuvent agir comme faisceau incident. L'intensité secondaire au noeud h_ik_j est donc de la forme :

$$^{2}I_{h_i k_j} = A \sum_{O=1}^{n} \sum_{p=1}^{n} {}^{1}I_{h_o - i k_{p-j}} \cdot {}^{1}I_{h_o k_p}$$

où A est un coefficient de proportionnalité.

L'intensité observée de la réflexion d'indices $h_i k_j$ peut alors être écrite :

$$I_{h_i k_j} = B \, {}^{1}I_{h_i k_j} + A \sum_{o} \sum_{p} {}^{1}I_{h_o k_p} \cdot {}^{1}I_{h_o - i k_{p-j}}$$

avec B < 1.

L'introduction du facteur B rend compte de la perte d'intensité du faisceau diffracté agissant comme source secondaire.

c) Etablissement des formules de correction : La double sommation dépend essentiellement sur le plan numérique des réflexions intenses de faible $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Cela correspond également à une réalité physique. Il peut être montré, si la durée de vie de l'échantillon le permet, que seuls quelques faisceaux intenses proches du centre agissent comme source secondaire.

Lorsque l'effet résultant est faible, il est possible de considérer que les intensités observées de ces réflexions sont proportionnelles à leur intensité primaire. Mais nous devons admettre alors que cette approximation entraînera une moins bonne correction pour les faibles intensités.

L'expression de l'intensité observée est alors :

$$I_{h_i k_j} = B \cdot {}^{1}I_{h_i k_j} + A' \sum_{o} \sum_{p} I_{h_o k_p} \cdot I_{h_o - i k_{p-j}}$$

L'intensité diffractée primaire, nécessaire pour l'étude structurale, pourra être calculée à partir des valeurs observées, en utilisant la formule déduite de la précédente :

$$B \, {}^{1}I_{h_i k_j} = I_{h_i k_j} - A' \sum_{o} \sum_{p} I_{h_o k_p} \cdot I_{h_o - i k_{p-j}} \qquad (1)$$

Le coefficient A' est obtenu à partir de l'intensité observée des réflexions interdites. Dans ce cas, en effet, l'intensité théorique est nulle et la formule ci-dessus devient :

$$A' = \frac{I_{h_i k_j}}{\sum_o \sum_p I_{h_o k_p} \cdot I_{h_{o-i} k_{p-j}}} \qquad (2)$$

d) Application des formules : Les sommations figurant dans les expressions ci-dessus ont été calculées à l'aide de programmes écrits en FORTRAN sur I.B.M. 360. La réalisation de ces calculs n'a été possible que grâce à l'assistance technique de A. THOZET. (Annexe II).

Le calcul s'effectue en deux temps. Dans une première partie, le programme permet la génération des indices des réflexions homologues à partir de la liste des réflexions d'indices positifs, suivant le groupe plan décrivant la symétrie du diagramme. L'intensité observée correspondante est ensuite affectée à la réflexion.

Durant la seconde partie, une recherche de toutes les réflexions d'indices $h_o k_p$ qui peuvent être associées à une réflexion d'indices $h_i k_j$ est effectuée : le calculateur vérifie que les indices $h_{o-i} k_{p-j}$ correspondent effectivement à une réflexion observée.

La double sommation des intensités $\sum_o \sum_p I_{h_o k_p} \cdot I_{h_{o-i} k_{p-j}}$ est alors réalisée et cela successivement pour toutes les réflexions $h_i k_j$ du plan considéré.

Nous éliminons ensuite les termes comportant des intensités de réflexions interdites.

L'application de la formule (2) permet le calcul du coefficient de proportionalité A' : ce coefficient apparaît dépendre linéairement de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Nous trouvons en effet les valeurs suivantes pour le plan $(001)^*$.

$$A'_{010} = 32{,}4.10^{-5}$$
$$A'_{030} = 22{,}5.10^{-5}$$
$$A'_{050} = 6{,}5.10^{-5}$$

La courbe donnant la valeur de ce coefficient en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ a alors été tracée pour chaque plan. La figure (III.5) représente cette courbe pour le plan $(001)^*$.

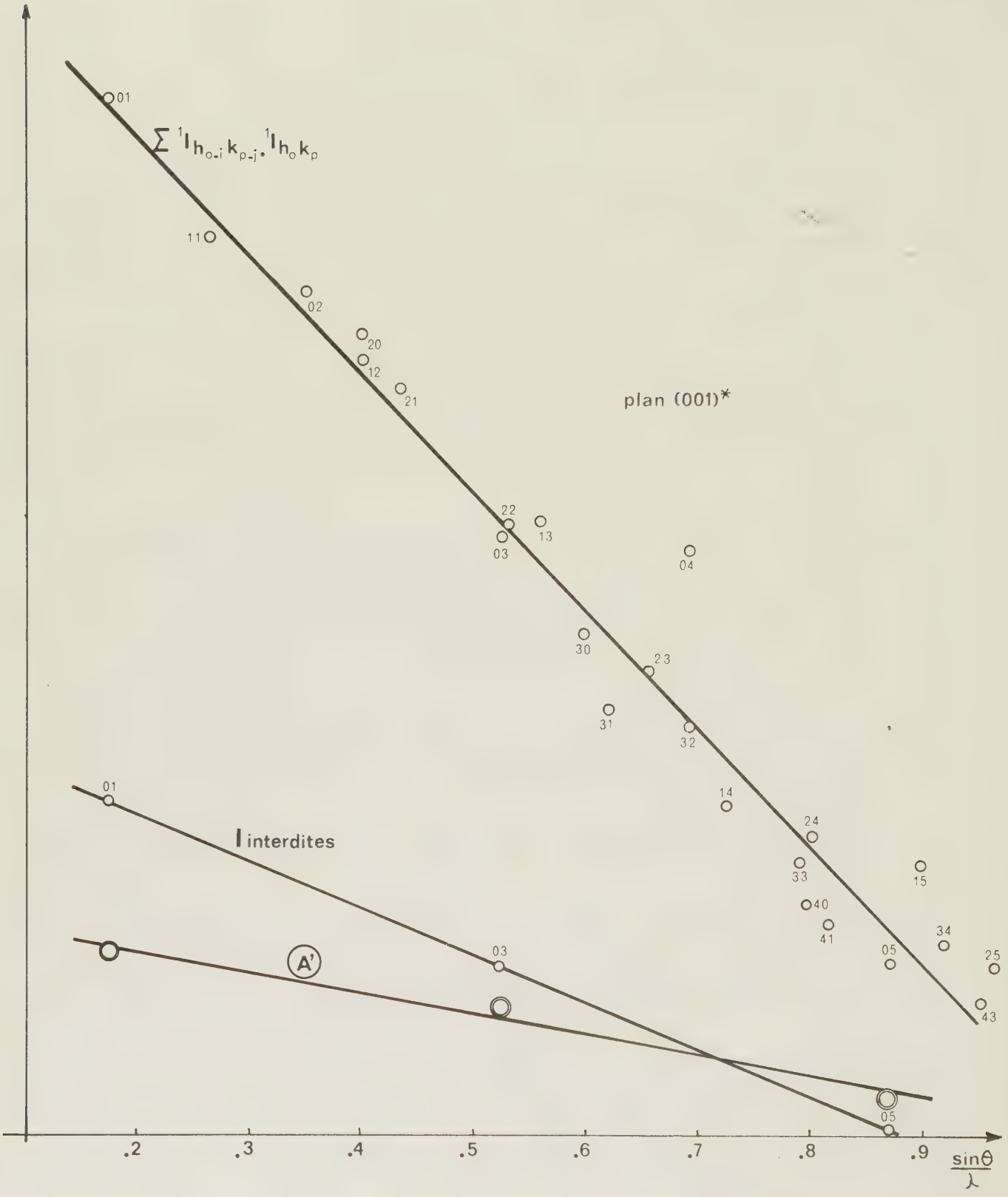


Figure III.5.

Correction des intensités

Nous avons également représenté sur cette figure la valeur de la double sommation, calculée pour chaque réflexion, y compris les réflexions interdites, en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Nous voyons que les valeurs trouvées varient, elles aussi, assez linéairement en fonction de l'angle. Seules s'écartent notablement les valeurs correspondant aux réflexions {100} et {040} ; l'intensité de {100} doit être peu corrigée, alors que la valeur de {040} est notablement trop forte.

A ces deux exceptions près, il apparaît que la correction graphique que nous avons effectuée d'abord était justifiée. Ceci provient des approximations faites durant le calcul et du caractère statistique des interactions que nous avons décrites. Les deux exceptions que nous avons signalées rendent seules compte du fait que le phénomène physique réel est anisotrope, anisotropie due à celle de la structure elle-même.

Nous avons ensuite déterminé les valeurs des intensités théoriques ^{1}I à partir de la formule (1), en ajustant le coefficient B de manière à ce que les intensités observées les plus faibles conservent une valeur égale au moins à 1 % de l'intensité corrigée la plus forte.

Les valeurs des facteurs de structure observés et corrigés sont données par le tableau III.1 $|(001)^{*}|$. Nous rappelons que les facteurs de structure sont déduits des intensités en utilisant la formule de l'approximation cinématique de la théorie de la diffraction.

IV - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE :

IV - 1 - Facteur de température :

Nous avons alors repris, en utilisant les facteurs de structure corrigés, la détermination de la structure. Avant d'exposer les résultats obtenus, nous devons préciser le rôle d'un facteur fort important dans les déterminations par diffraction X, l'agitation thermique : un facteur d'agitation thermique isotrope est d'abord introduit dans les calculs, puis au stade de l'affinement, un tenseur d'agitation anisotrope lui est substitué.

Dans les travaux réalisés en diffraction électronique, par contre, l'introduction de ce facteur est rare. Lorsque ce terme est introduit, la valeur du coefficient "B" figurant dans la formule classique :

Tableau III.1.

- Corrections des intensités -

*Plan (001)**

h k l	F observés	F corrigés
100	13,42	13,42†
200	8,25	8,00
300	5,48	5,20
400	2,00	2,00
110	12,00	9,75
210	7,75	5,38
310	3,65	1,08
410	1,82	0,90
020	13,71	12,21
120	7,35	4,10
220	6,11	3,92
320	3,66	2,20
420	1,41	0,94
130	8,25	6,88
230	5,15	3,94
330	2,21	1,33
430	1,58	1,66
040	5,08	3,86
140	3,15	1,76
240	2,65	1,85
340	1,55	1,15
150	2,14	1,90
250	1,41	1,32

† L'intensité de la réflexion {100} a été conservée.

$$e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$$

est généralement faible, inférieure en tous les cas à 1 $Å^2$.

Comment expliquer cette absence ou ces faibles valeurs ?

Elles se justifient partiellement par le fait que le facteur de diffusion en diffraction électronique décroît beaucoup plus rapidement, en fonction de l'angle de BRAGG, que le facteur de diffusion des rayons X. Le rôle d'un terme correctif exponentiel est donc moins important.

Afin de préciser les valeurs possibles de "B", nous avons essayé d'appliquer la méthode de WILSON (1942). Cette méthode, basée sur des résultats de statistique, permet au début d'une détermination de structure en diffraction X d'obtenir simultanément un facteur de température isotrope moyen et le coefficient de mise "à l'échelle" des facteurs de structure observés. La mise en oeuvre graphique de cette méthode est décrite par BUERGER (1960).

Le coefficient B que nous avons obtenu pour le plan (001)*, qui est celui pour lequel nous avons le plus de termes est de l'ordre de 0,8 $Å^2$. La valeur trouvée est donc de l'ordre de celles introduites dans des déterminations antérieures.

Nous avons, compte-tenu de cette faible valeur, négligé l'agitation thermique au début. Nous verrons ensuite quelle importance ou plutôt quel rôle un tel coefficient peut avoir effectivement.

IV - 2 - Projection (100) :

a) Obtention de la projection : Nous avons d'abord réalisé la projection du potentiel sur le plan (100). C'est en effet la plus intéressante, puisque les atomes de soufre et d'azote ne sont pas superposés. Elle nous permet de déterminer les coordonnées "y" et "z", la valeur de "y" pouvant être utilisée ensuite pour l'étude de la projection (001).

Après plusieurs cycles de calcul de facteurs de structure suivis de la construction de séries potentiel, nous avons observé une stabilisation du facteur d'échelle K, défini par :

$$K \cdot \sum |F_{obs}| = \sum |F_{cal}|$$

Le coefficient de reliabilité correspondant était égal à 0,190 et les coordonnées des atomes :

	S	N
y	0,391	0,044
z	0,167	0,148

(1)

A ce stade a été réalisé une série différence :

$$\phi_{diff} = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k (F_{obs} - F_{cal}) \; e^{-i2\pi(hx + ky)}$$

Ce type de calcul n'avait pas été entrepris auparavant, car il nécessite un coefficient de reliabilité assez bas et un facteur d'échelle assez stable pour être significatifs.

Nous n'avons pas observé de pic parasite de valeur notable. La contribution de l'azote a été sous-estimée, car une trace de l'atome demeure. Ceci peut correspondre à une valeur trop faible du facteur de diffusion calculé avec les méthodes d'approximation classiques.

Nous avons été amenée à modifier la position de l'atome de soufre pour lequel la coordonnée "y" était trop faible. Nous nous sommes alors heurtée au problème suivant :

Le coefficient de reliabilité calculé pour des valeurs de y comprises entre 0,390 et 0,405 est pratiquement le même, étant compris entre 0,193 et 0,188 (pour "y" = 0,400).

b) Signification du coefficient de reliabilité : La figure III.7 représente la projection du potentiel obtenue pour les coordonnées (1). Elle nous permet de mieux comprendre cette stagnation du facteur de reliabilité et de préciser l'importance qui peut lui être attachée.

Les pics de potentiel présentent en effet, après une montée rapide , un sommet en plateau.

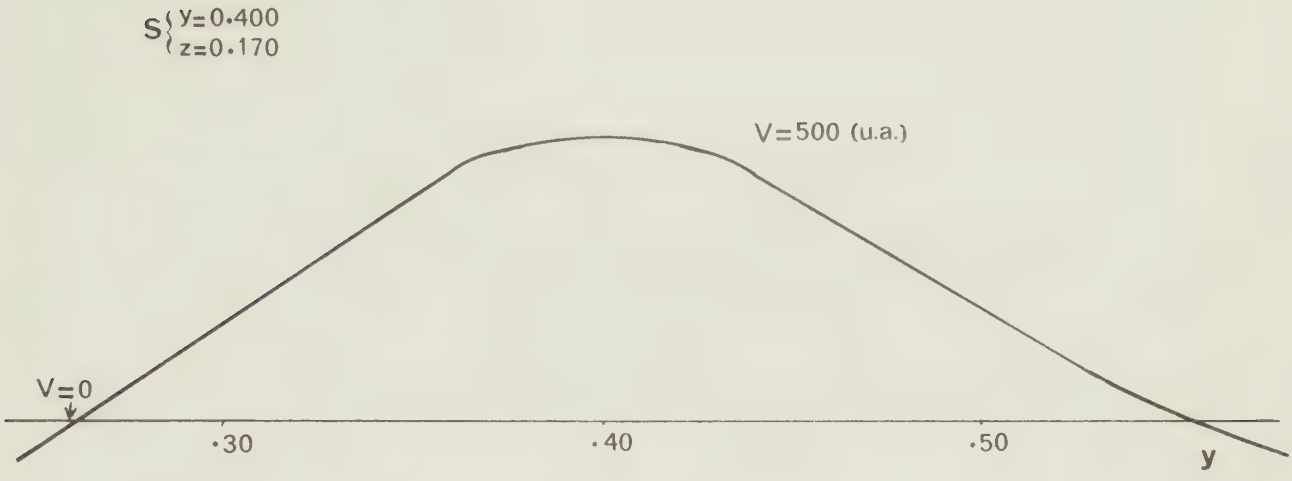


Figure III.6.

Nous avons représenté (Figure III.6) le profil du pic de potentiel du soufre pour z égal à 0,170 (Z_S = 0,168), afin d'illustrer cette caractéristique fondamentale et déjà signalée de la fonction potentiel électrostatique :

La fonction potentiel est une fonction beaucoup plus diffuse que la fonction densité électronique. Ceci est aggravé par le nombre réduit de termes utilisés dans les sommations.

Par suite, les couples de coordonnées décrivant le plateau du pic de potentiel, pour un atome donné, conduisent à des facteurs de structure très voisins et, en conséquence, les coefficients d'échelle et les facteurs de reliabilité sont également du même ordre.

Le facteur "R" n'est donc pas aussi significatif que dans les déterminations de structure par diffraction X : le coefficient de reliabilité dans ce dernier cas chiffre d'une manière absolue le degré de véracité des positions atomiques déterminées. Lors de l'établissement des structures en diffraction électronique, la valeur de ce coefficient est seulement indicative.

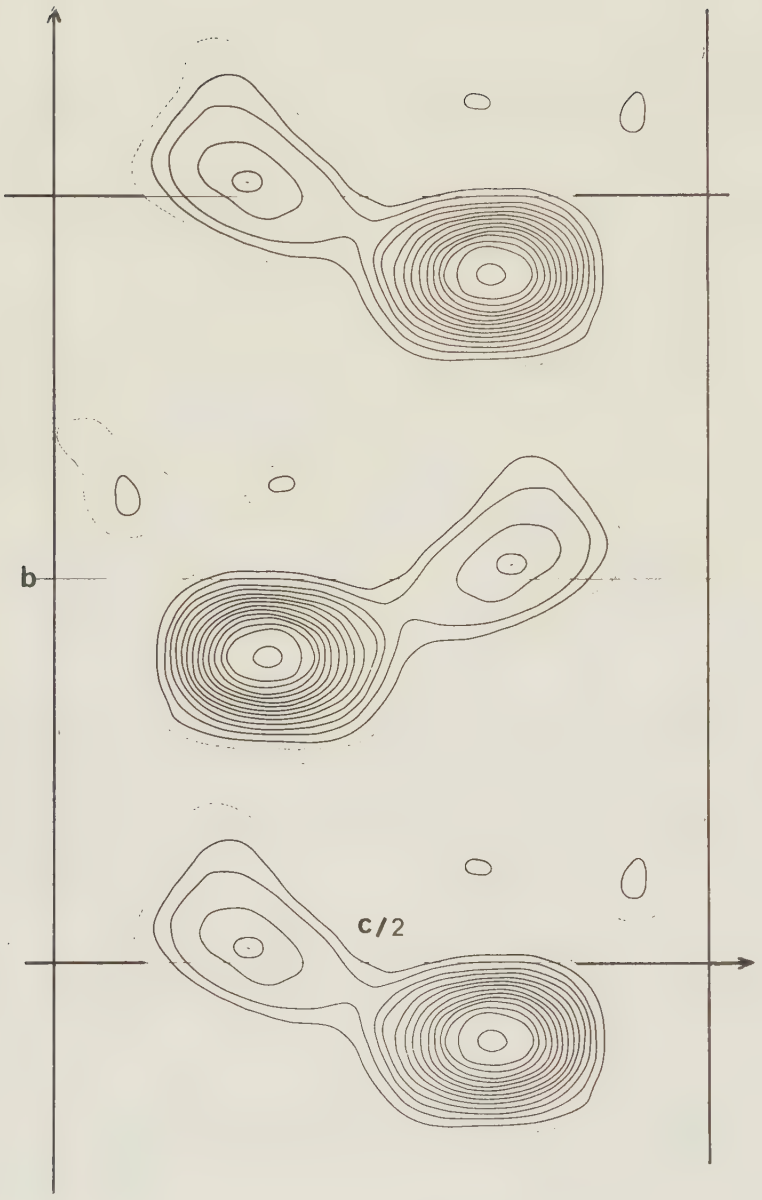


Figure III.2.

Projection du Potentiel sur le plan (100)
Intensités non corrigées
(Rappel)

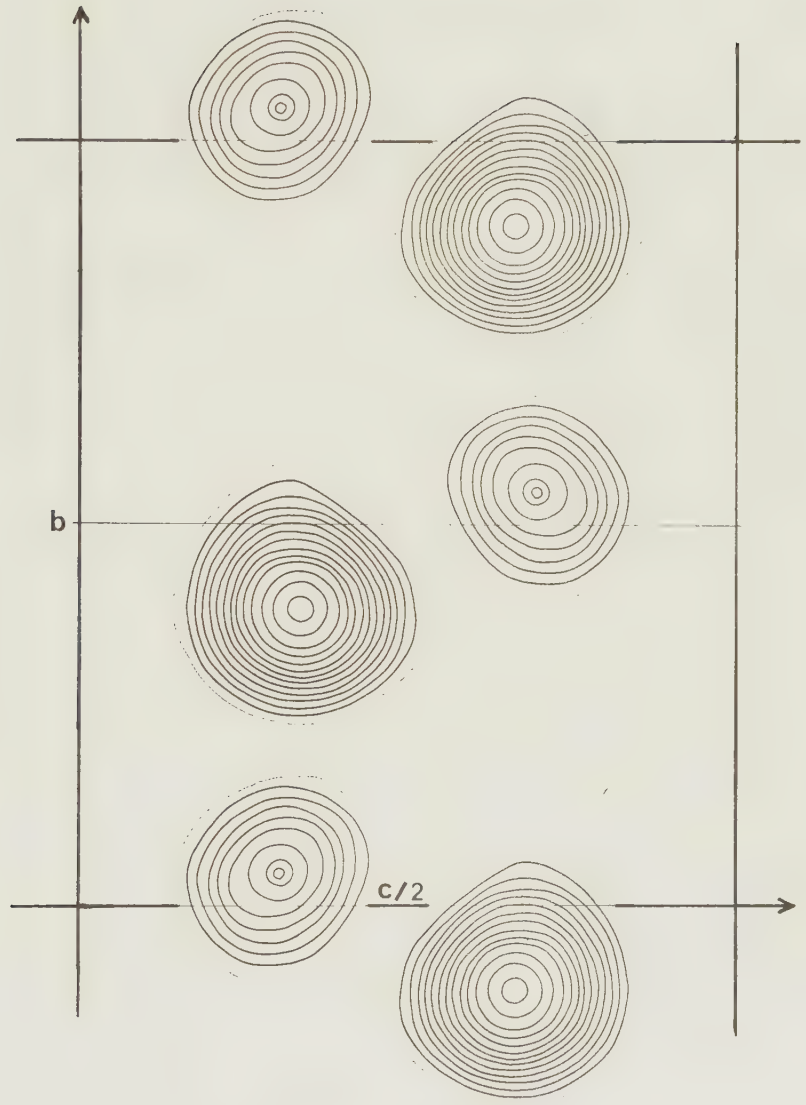


Figure III.7.

Projection du Potentiel sur le plan (100)
Intensités corrigées

Le facteur de reliabilité joue de ce fait un rôle moins marquant : ce qui importe, lors du processus d'affinement, est d'observer une baisse graduelle, continue de ce coefficient. Lorsqu'il atteint une valeur limite, la plus basse possible, il convient de rechercher les positions atomiques voisines donnant la même. Les facteurs de structure calculés à partir des coordonnées moyennes ainsi obtenues fournissent les signes permettant de représenter à partir des facteurs observés le potentiel des atomes correspondants.

La symétrie des maxima du potentiel, l'absence de pic supplémentaire de valeur élevée permettent de juger de la véracité du schéma déterminé.

c) Rôle du facteur de température : Nous avons alors introduit un facteur d'agitation thermique isotrope pour le calcul des facteurs de structure. Des valeurs croissantes de "B" ont été successivement employées. Le meilleur coefficient de reliabilité, R = 0,178 a été atteint avec B égal à 1,8 (Tableau III.2).

Compte-tenu de cette valeur élevée, il est possible de se demander quel est le sens réel de ce facteur. En effet, un taux d'occupation égal à 0,90 pour l'atome de soufre produit exactement le même abaissement du coefficient de reliabilité. Nous retrouvons là le fait signalé ci-dessus dans la description des séries ifférence : la contribution des atomes d'azote semble sous-estimé Un facteur de température élevé ou un coefficient d'occupation inférieur à 1 rétablissent également cette anomalie.

Les coordonnées moyennes "y" et "z" des atomes de soufre et d'azote déduites de la projection (100) sont :

	S	N
y	0,397	0,045
z	0,168	0,146

L'erreur faite sur ces positions sera discutée après l'étude de la deuxième projection.

TABLEAU III.2

Projection (100)

R = 0,178

h k l	F corrigés	F calculés
002	14,14	- 15,80
004	13,01	- 12,12
006	11,40	+ 8,76
011	4,09	- 2,93
012	10,25	- 13,96
013	3,74	- 3,98
014	5,66	+ 6,84
015	3,87	+ 3,22
020	9,06	+ 10,76
021	8,95	+ 9,27
022	4,47	- 3,17
023	2,45	- 1,25
024	5,92	- 4,66
025	2,24	- 2,32
031	4,90	+ 4,19
032	8,95	- 9,29
033	5,00	- 5,81
034	4,47	+ 5,34
040	1,73	+ 2,37
041	1,41	- 1,25
042	2,83	+ 1,39

Facteur d'échelle, K = 1,695.

Figure III.8.

Projection du Potentiel sur le plan (001)
Intensités corrigées

IV - 3 - Projection (001) :

Cette projection fournit en principe les coordonnées "x" et "y". Cette détermination a été rendue difficile par la superposition des atomes de soufre et d'azote.

Nous savons que dans certains cas, la proximité de deux atomes est telle qu'il n'est pas possible de les résoudre en projection. Ce fait est aggravé quand le nombre de termes utilisés lors de la construction des séries de FOURIER est faible.

Nous avons, dans une première étape, fait comme si les deux atomes très proches ne pouvaient être résolus et cherché la position donnant la meilleure reliabilité.

Les coordonnées de ce maximum sont les suivantes :

$$x = 0,325$$
$$y = 0,420$$

Un facteur d'agitation isotrope égal à 2 affecté aux deux types d'atomes permet d'obtenir une reliabilité de 0,198 : le facteur d'agitation thermique permet d'étaler le pic correspondant à ce maximum, rendant mieux compte ainsi de la superposition des deux types d'atomes.

La projection du potentiel réalisée dans ces conditions, présente des maxima asymétriques et étalés dans la direction parallèle à l'axe "a". (Figure III.8).

La forme de ces maxima nous laisse espérer que nous pourrons séparer les deux atomes. Nous pouvons en effet, en utilisant les coordonnées "y" trouvées précédemment, essayer de préciser les valeurs de "x".

Cette recherche de "x" a été faite en tenant compte des incertitudes observées sur les valeurs de "y". Dans cette recherche, la réalisation de projections du potentiel n'apporte aucune aide : les pics restent inchangés. Nous pouvons seulement nous fier au coefficient de reliabilité.

Après de nombreux calculs de facteurs de structure, les coordonnées des atomes trouvées étaient les suivantes :

	S	N
x	0,310	0,368
y	0,402	0,044

L'introduction d'un facteur d'agitation thermique isotrope, tel que nous l'avons calculé antérieurement, c'est-à-dire : B = 0,8, permet d'abaisser le coefficient de reliabilité jusqu'à 0,197 (Tableau III.3).

Nous n'avons pu obtenir une meilleure valeur. Les résultats obtenus nous montrent d'ailleurs que nous sommes à la limite extrême de résolution des pics ; dans ces conditions, tout espoir d'améliorer les résultats est vain.

V - PRECISION DES RESULTATS :

Les coordonnées déduites des deux projections sur les plans (100) et (001) sont les suivantes :

	x	y	z
S	0,310	0,397 (100) 0,402 (001)	0,168
N	0,368	0,045 (100) 0,044 (001)	0,146

Les figures III.9 et III.10 représentent les projections de la structure sur les deux plans (100) et (001) correspondant aux coordonnées ci-dessus. Nous avons calculé les incertitudes faites sur ces déterminations en utilisant les formules proposées par VAINSHTEIN. Elles ont été déduites des résultats classiques de calcul d'erreur par les méthodes statistiques, de la même manière que pour les déterminations de structure en

TABLEAU III.3

Projection (001)

R = 0,198

h k l	F corrigés	F calculés	
		(I)	(II)
100	13,42	- 13,24	- 13,87
200	8,00	- 9,61	- 8,43
300	5,20	+ 7,86	+ 7,78
400	2,00	- 1,14	- 1,65
110	9,75	- 10,69	- 10,63
210	5,38	+ 5,47	+ 5,26
310	1,08	+ 0,61	+ 0,75
410	0,90	- 1,72	- 1,81
020	12,21	+ 10,17	+ 10,28
120	4,10	- 3,81	- 4,80
220	3,92	- 3,25	- 2,06
320	2,20	+ 2,98	+ 3,00
420	0,94	- 0,48	- 1,21
130	6,88	- 8,11	- 7,89
230	3,94	+ 5,12	+ 5,24
330	1,33	+ 0,70	+ 0,46
430	1,66	- 2,30	- 2,26
040	3,86	- 2,37	- 2,08
140	1,76	- 0,95	+ 0,38
240	1,85	+ 0,98	+ 1,72
340	1,15	- 1,12	- 1,17
150	1,90	- 1,51	- 1,29
250	1,32	+ 1,1	+ 1,35

F calculé pour I avec K = 1,337.

F calculé pour II avec K = 1,319.

diffraction X (test de STUDENT...). Les facteurs qui interviennent dans le calcul, et dont nous ne discuterons pas le rôle relatif, sont les suivants :

. Le coefficient de reliabilité,

. La terminaison de la série dans la direction considérée,

. Le poids de l'atome,

. Le facteur de température B introduit. Nous l'avons pris égal à 1 dans les deux cas, pour R = 0,190.

Les résultats obtenus, en coordonnées fractionnaires, sont les suivants :

	Δx	Δy	Δz
S	0,004	0,004 (100) 0,0055(001)	0,003
N	0,009	0,009 (100) 0,012 (001)	0,006

Les incertitudes calculées sont du même ordre que celles que l'on peut déterminer en considérant les positions atomiques conduisant au même coefficient de reliabilité.

Ces incertitudes peuvent paraître élevées : nous rappellerons que l'erreur sur les coordonnées déduites de projections est plus élevée que dans le cas d'un affinement tridimensionnel. Nous remarquerons également que les erreurs sur les positions atomiques de l'azote, l'atome le plus léger, sont effectivement les plus fortes, ainsi que les calculs d'affinement nous l'avaient montré.

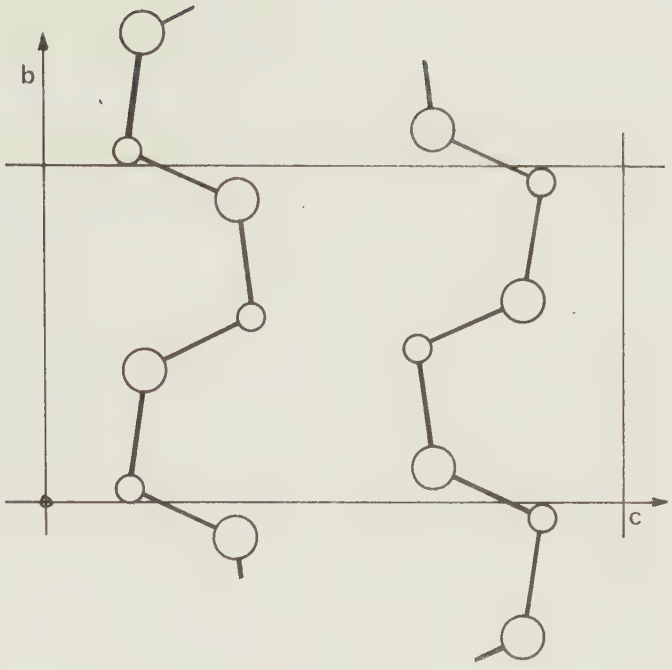


Figure III.9.

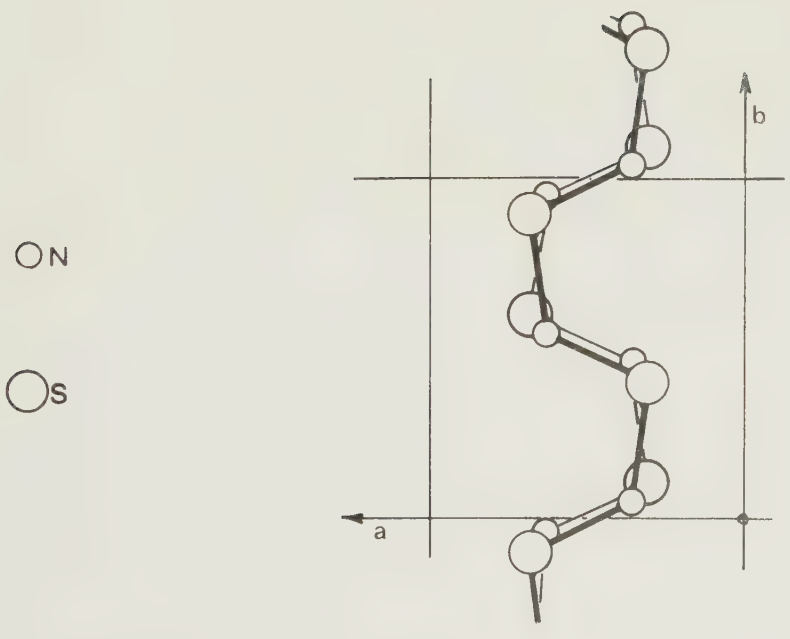


Figure III.10.

Description de la structure

I - CONFORMATION MOLECULAIRE :

Distances et angles intramoléculaires (Figure IV.1)

Liaisons	Longueurs	Angles	
S (a)† —— N (a)	1,58 Å	N (a) —— S (a) —— N (b)	111,5°
S (a) —— N (b)	1,72	S (a) —— N (b) —— S (b)	113,5°
S (a) ---- S (b)	2,76		
N (a) ---- N (b)	2,72	S (a) --- S (b) --- S (a+1)	106,8°
S (a) ---- N (a+1)	2,91		

† Atome (a) : x, y, z
Atome (b) : $\bar{x}$, $\frac{1}{2}$ + y, $\frac{1}{1}$ - z
Atome (a+1) : x, y + 1, z

I - 1 - Longueurs des liaisons Soufre-Azote :

Les atomes de soufre et d'azote forment des molécules en chaîne infinie. Avant de décrire cet enchaînement plus complètement, nous devons préciser un point particulier en le replaçant dans un contexte théorique général.

a) Incertitudes sur les distances : Deux longueurs de liaison soufre-azote apparaissent :

$$1_1 = 1{,}58 \text{ Å}$$

$$1_2 = 1{,}72 \text{ Å}$$

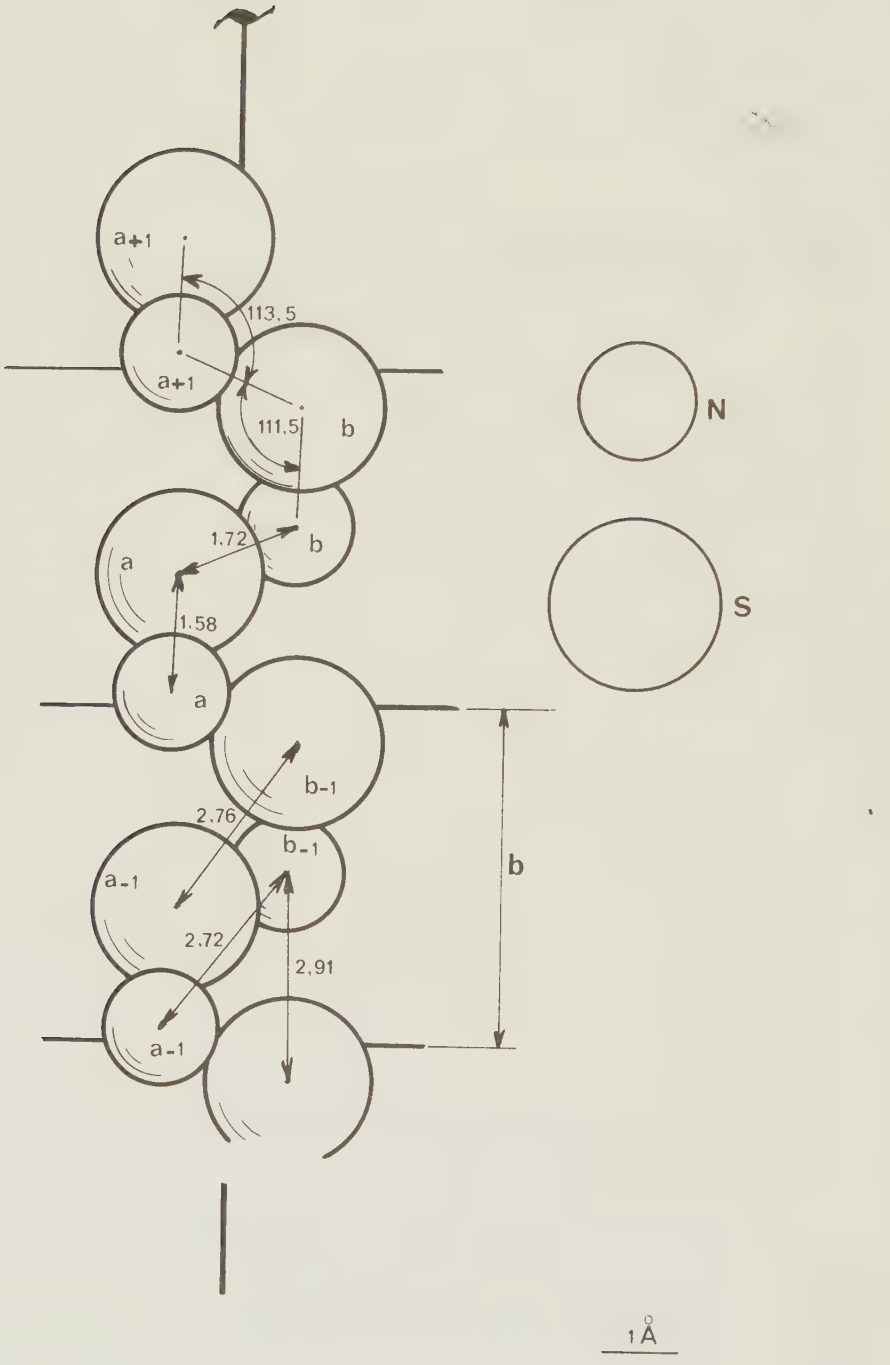


Figure IV.1.

Etant donné les incertitudes calculées sur les positions atomiques, la longueur de ces liaisons est connue avec une erreur importante. Soit Δx Δy et Δz les incertitudes précédemment déterminées sur les positions atomiques, décrites dans un repère d'axes trirectangles, tel que $\vec{a}'$ soit parallèle à $\vec{a}$, $\vec{b}'$ à $\vec{b}$ et $\vec{c}'$ à $\vec{c}^*$. Nous avons alors :

$$\Delta r_S^2 = \Delta x_S^2 + \Delta y_S^2 + \Delta z_S^2 = 0{,}0012 \text{ Å}^2$$

$$\Delta r_N^2 = \Delta x_N^2 + \Delta y_N^2 + \Delta z_N^2 = 0{,}0824 \text{ Å}^2$$

$$\Delta r_{SN} = 0{,}082 \text{ Å}$$

Avec une telle erreur, il n'est pas possible d'affirmer à priori que la différence calculée entre les deux longueurs de liaison est significative.

Nous pouvons cependant apporter les précisions suivantes :

GOEHRING (1956) a, dès le début de ses recherches sur le polynitrure, suggéré plusieurs formules canoniques et envisagé une résonance entre elles. Nous avons donc au départ considéré que les deux liaisons devaient être identiques. Or, à aucun moment, lors de l'élaboration de l'hypothèse et de "l'affinement" de la structure nous n'avons trouvé des positions atomiques conduisant à un tel résultat. Nous avons essayé à la fin de l'étude de rendre ces longueurs égales en modifiant la position de l'atome d'azote. Le coefficient de reliabilité a augmenté alors dans des proportions importantes (7 %).

Nous devons avouer que cette différence de longueur entre les deux liaisons soufre-azote a été pour nous un sujet de préoccupation d'abord, d'intérêt ensuite.

b) Spectre d'absorption infra-rouge et mesures électriques : Intérêt partagé par d'autres chercheurs et d'abord par CHAPMAN et ses collaborateurs (1964) qui ont réalisé le spectre d'absorption infra-rouge du polynitrure. Les fréquences d'absorption sont les suivantes :

cm^{-1}	1400	1225	1047	1015	685	657	600
Intensité	M	F	f	MF	Mf	Mf	M

La largeur et l'asymétrie de la bande à 1225 cm^{-1} ainsi que la présence de deux bandes voisines à 685 et 657 cm^{-1} indiquent pour ces auteurs la présence de deux chaînes par maille, ce qui a été vérifié.

Ils ont attribué les bandes à 1225 cm^{-1} et 1015 cm^{-1} à des fréquences de vibration de torsion. Les longueurs de liaisons S-N qu'ils font correspondre à ces bandes, en les comparant à celles des nitrures et halogénonitrures de soufre dont la structure est connue sont égales respectivement à 1,48 Å et 1,6 (?) Å.

Depuis, BANISTER et al. (1967) en considérant les spectres d'un grand nombre de composés comportant une liaison soufre-azote ont établi une formule empirique rendant compte d'une certaine proportionnalité entre la longueur d'onde de la bande d'absorption (μ) et la longueur de la liaison :

$$r_{SN} = 0,0483\ \mu_{SN} + 1,099$$

μ est exprimé en microns et r_{SN} en Ångström.

Cette relation semble plus réaliste que les comparaisons de CHAPMAN, sachant par exemple que S_4N_4 et S_2N_2 qui ont les même liaisons donnent des bandes à respectivement 795 et 925 cm^{-1}.

Le calcul effectué à partir de cette relation donne cependant les mêmes résultats ou presque :

1225 cm^{-1}	1,491 Å
1047	1,56
1015	1,57

Les longueurs de liaison ainsi calculées sont différentes de celles que nous avons trouvées. Quelle est la raison de cette différence ?

La relation établie par BANISTER l'a été à partir des spectres d'absorption de petites molécules, pour lesquelles on peut considérer qu'une vibration S-N pure existe et qu'aucun couplage extérieur ne se produit.

Le composé que nous avons étudié, par contre, se présente sous la forme d'une molécule linéaire géante, dans laquelle l'unité de répétition comprend 2 atomes de chaque sorte, fortement liés, formant un groupement "antisymétrique".

Ainsi que nous le montrerons plus tard, une interaction entre chaînes existe également. Enfin, les spectres ont été réalisés sur le matériau "cristallin" qui est hautement désordonné et présente des parties amorphes.

Le dépouillement du spectre est dans ces conditions assez difficile. Nous voudrions signaler en particulier que des bandes attribuées à une liaison S-N "simple", de l'ordre de 1,74-1,76 Å ont été observées aux alentours de 682 cm^{-1}. CHAPMAN n'a pas expliqué la présence de bandes de ce type (685 et 657 cm^{-1}) dans le spectre enregistré.

En résumé, il semblerait donc que l'analyse du spectre infra-rouge du composé soit compatible avec l'existence de deux types de liaison soufre-azote.

Des mesures de conductivité électrique récente (WALATKA et al., 1973) reprenant des travaux antérieurs faits dans le même laboratoire*, ont montré que le polynitrure présentait une conduction de caractère métallique. Un modèle d'orbitales moléculaires construit à partir d'une chaîne à liaisons alternativement courtes et longues permet d'expliquer cette propriété.

L'existence de deux liaisons différentes, déduites de notre étude, reçoit ainsi un support certain. Ce résultat serait d'un grand intérêt théorique.

c) Problème théorique de l'alternance des liaisons : *De nombreux théoriciens se sont en effet posé le problème suivant :*

Dans un composé organique cyclique contenant un nombre limité d'atomes de carbone, les longueurs des liaisons s'égalisent par résonance. En est-il de même si le nombre des atomes de carbone croît et, à la limite, devient infini ?

La possibilité d'une alternance de liaisons courtes et longues a été avancée (OOSHIKA, 1957, LONGUET-HIGGINS et SALEM, 1959, 1960). Ces théoriciens concluent généralement que cette alternance peut exister pour les polyènes et les composés cycliques contenant un nombre élevé d'atomes de carbone (N > 18). Cette alternance leur permet d'expliquer en particulier la convergence vers une longueur d'onde finie de la première bande d'absorption optique.

* (KRONICK et al., 1962)

Les données structurales concernant ces composés manquent : les polyènes sont des polymères qui ne cristallisent pas sous forme de monocristaux, tout du moins à l'échelle de la diffraction des Rayons X. Le composé cyclique contenant le plus grand nombre d'atomes de carbone, l'annulène, $C_{18}H_{18}$, dont la structure ait été déterminée, présente des liaisons de deux types dans un cycle plan. HIRSHFIELD et RABINOVITCH (1965) refusent cependant l'idée d'une alternance des liaisons.

Les composés binaires contenant du soufre et de l'azote directement liés dont la structure est connue sont cycliques (S_2N_2, S_4N_4, S_3N_5, $S_5N_5^+$). Le cation $S_5N_5^+$ contrairement aux autres termes, bien que plan, présente des liaisons courtes et longues (1,465 et 1,59 Å)

Dans ces conditions, la détermination de la structure du polynitrure de soufre, seul composé macromoléculaire de la série, présentait un intérêt théorique évident. *Le fait que nous puissions dire qu'il possède deux liaisons différentes, même si la différence est plus faible que les valeurs absolues ne l'indiquent, est donc très important.*

I - 2 - Description de la molécule :

a) Liaisons covalentes :

. La molécule en chaîne caractérisant le polynitrure de soufre est constituée d'atomes de soufre et d'azote formant des liaisons covalentes alternantes de 1,58 Å et 1,72 Å.

La longueur de la plus courte est voisine de celles observées dans des composés de la même famille :

1,56 et 1,58 dans $S_5N_5^+$ (HAZELL et HAZELL, 1972)

1,56 pour $S_4N_4F_4$ (WIEGERS et VOS, 1961).

Elle est proche de la valeur théorique de la longueur de la double liaison déduite des rayons de covalence de PAULING (1960). Par contre, d'après GLEMSER et al. (1968), l'ordre de cette liaison serait seulement de 1,95).

La deuxième longueur, 1,72 Å, peut être rapprochée de celle observée dans l'acide sulphamique, 1,76 Å (SASS, 1960) qui est considérée comme une simple liaison et de la valeur théorique, 1,73 Å, de cette longueur, calculée d'après les données de SCHOMAKER et STEVENSON (1941). GLEMSER

attribue à la simple liaison une longueur plus courte, en accord avec de nombreuses observations : l'ordre de la liaison observée serait alors seulement 0,9.

L'alternance de ces deux longueurs de liaison suggère qu'une délocalisation des électrons ne peut être très limitée le long de la chaîne.

. La valeur de l'angle de liaison de l'azote, 113,5° est identique à celui observé pour S_4N_4 (SHARMA et DONOHUE, 1963). Elle correspond à la valeur généralement admise (PAULING, 1960) pour l'azote trivalent, lié par une double et une simple liaison.

L'angle de liaison du soufre, par contre est plus grand que dans S_4N_4 = 111,5° au lieu de 105°. Il est proche de celui observé dans $S_5N_5^+$ pour les atomes de soufre voisins. Il est intéressant de remarquer également qu'une valeur du même ordre, 112°, est observée pour $S_4N_4F_4$ et SO_2NH_2 (TRUEBLOOD et MAYER, 1956), c'est-à-dire pour des atomes de soufre liés symétriquement ou non à des atomes d'azote, et également à des substituants plus électronégatifs, comme le fluor et l'oxygène.

b) Liaisons secondaires :

Une autre caractéristique de la chaîne polymère est la distance intramoléculaire S..S égale à 2,76 Å. Cette valeur est comprise entre celle de la liaison covalente simple S-S, 2,05 Å et la distance de 3,30 Å entre atomes non directement liés qui apparaît dans la molécule S_8 (ABRAHAMS, 1955). La distance de Van der Waals est de 3,50 Å dans S_6 (DONOHUE et al., 1961).

Ce type de "liaison" intermédiaire entre deux atomes de soufre liés à un atome d'azote existe dans tous les composés de ce groupe :

S_4N_4 ..... 2,70 Å

$S_5N_5^+$ ..... 2,80 Å

$(SN)_x$ ..... 2,76 Å

$S_4N_4F_4$ ..... 2,82 Å

$S_2N_2H_2$ ..... 2,92 Å

La distance N...N, 2,72 Å, est également inférieure à celle de Van der Waals, 3,15 Å, telle qu'elle apparaît par exemple dans le dicyandiamide (HUGHES, 1940). De même que précédemment cette distance est observée dans les dérivés de S_4N_4, avec :

pour $S_4N_4F_4$ 2,65 Å

et pour $S_4N_4H_4$ 2,716 Å

Enfin, la distance S...N (2,91 Å) est aussi plus courte que la distance de Van der Waals donnée par PAULING, 3,35 Å. Elle est plus proche de la valeur de 3,16 Å qui existe dans le tétranitrure et qui, d'après les auteurs, conditionne l'empilement des molécules.

Ces distances indiquent des interactions résiduelles importantes entre les atomes de soufre et d'azote de la chaîne, non directement liés. Elles contribuent également à la grande stabilité de la chaîne moléculaire.

La molécule linéaire ainsi construite est plate, mais non plane. Rapportée aux axes trirectangles précédemment décrits(Voir ci-dessus), l'équation du plan moyen de la chaîne est la suivante :

$$(0,08435)\ X + (0,0006)\ Y - (0,5372)\ Z - (0,2325) = 0.$$

Le plan cristallographique le plus voisin est $(10\bar{2})$. Les écarts à ce plan moyen sont les suivants :

Atome	x/a	y/b	z/c	Ecart en Å
S (a)	0,310	0,394	0,168	-0,1654
S (b)	0,690	0,894	0,332	0,1692
S (a - 1)	0,690	-0,106	0,332	0,1664
S (b - 1)	0,310	-0,606	0,168	-0,1682
N (a)	0,370	0,046	0,146	0,1745
N (b)	0,630	0,546	0,354	-0,1727
N (a - 1)	0,630	-0,454	0,354	-0,1755
N (b - 1)	0,370	-0,954	0,146	0,1717

c) Commentaires :

La conformation moléculaire que nous venons de décrire permet de mieux comprendre les possibilités de dimérisation et de polymérisation de S_2N_2 en S_4N_4 et $(SN)_x$.

La parenté structurale évidente entre les trois composés est mise en évidence par la figure IV.2 (Les schémas des molécules S_4N_4 ont été empruntés à SHARMA et DONOHUE).

Le cycle S_2N_2, tel qu'il a été décrit par WARN et CHAPMAN (1966) et PATTON et RAYMOND (1969), ouvert, représente l'unité monomère. Deux éléments accolés tête-queue conduisent à S_4N_4, x éléments à $(SN)_x$. La formation de S_4N_4 peut également se faire par rupture de la chaîne macromoléculaire en tronçons de longueur convenable, et cyclisation. Ce mécanisme a été signalé par DOUILLARD (1972) à environ 140°C : l'énergie nécessaire est donc faible.

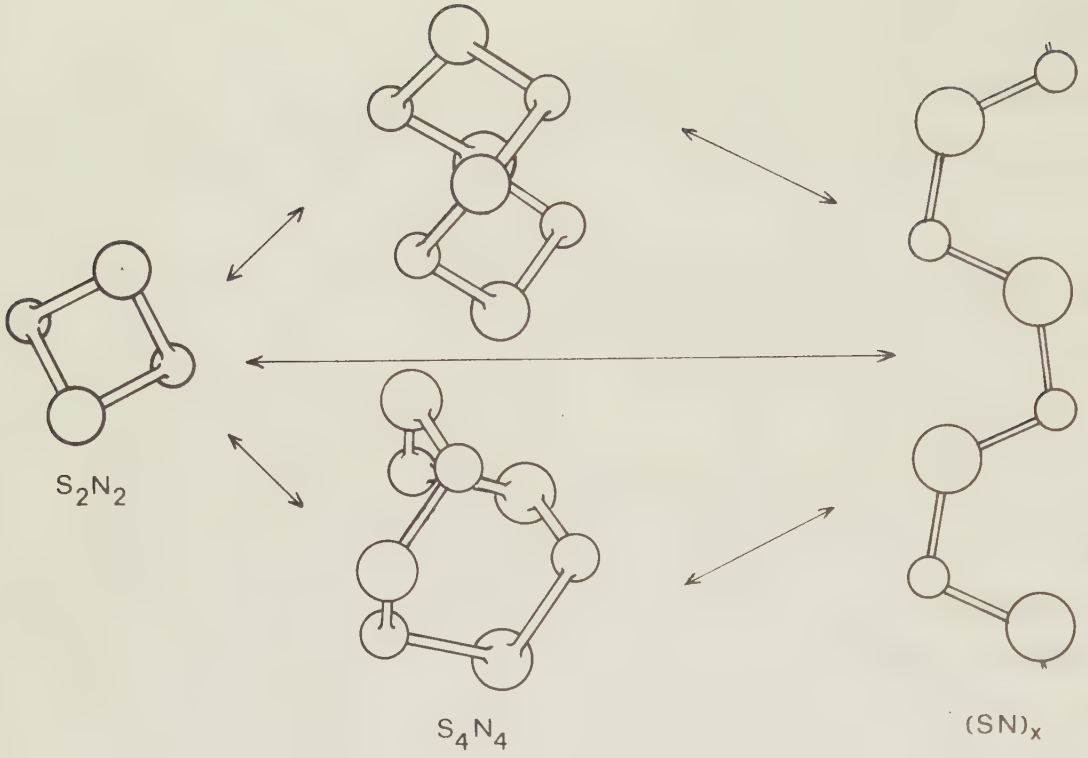
Ces trois composés, d'autre part, sont une illustration des théories récentes concernant les prévisions de la géométrie des groupements moléculaires simples en fonction des électrons disponibles (WADE, 1971, MINGOS, 1972, et BANISTER, 1972).

La conformation moléculaire du polynitrure peut également être rapprochée de celle observée dans les sulfures saturés du 5ème groupe, tels que As_2S_3. (Figure IV.2).

Le composé $(SN)_x$ forme une molécule linéaire géante ou plus exactement une "macromolécule". D'autres composés minéraux forment également de telles chaînes. Nous citerons en exemple le chlorure de palladium, le disulfure de silicium, le dioxyde de sélénium et le trioxude de soufre. Il est remarquable que plusieurs de ces composés contiennent du soufre ou un élément de sa famille : le soufre lui-même possède une forme allotropique fibreuse.

De telles chaînes s'étendent à travers tout le cristal, d'une manière parfaitement régulière et contiennent ainsi un nombre élevé d'atomes. Par contre, dans les hauts polymères organiques, l'arrangement est loin d'être parfait et la longueur des chaînes variable.

Dans tous les cas, la cohésion des macromolécules n'est assurée que par des liaisons résiduelles faibles. Nous allons maintenant voir ce qu'il en est pour le polynitrure.



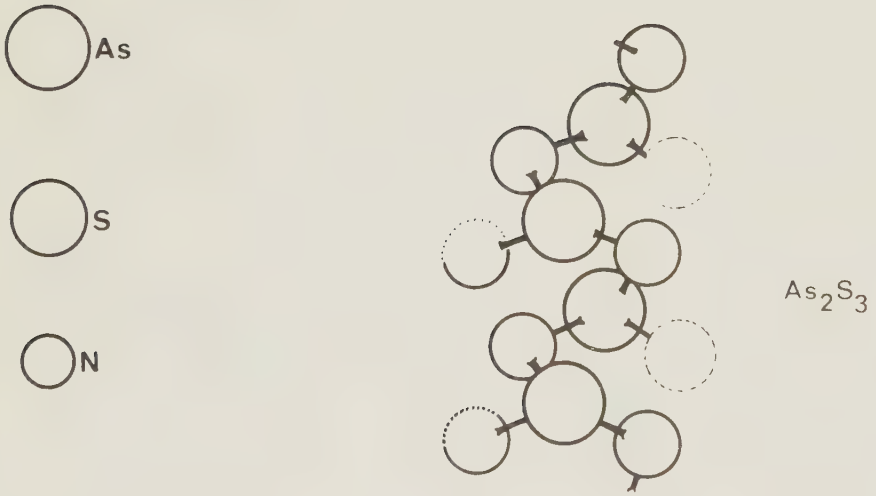


Figure IV.2.

II - STRUCTURE CRISTALLINE :

II - 1 - Arrangement moléculaire :

L'arrangement des molécules linéaires dans le cristal est schématisé par la figure IV.3. L'axe hélicoïdal est "l'axe de gravité" de la molécule. La molécule II se déduit de la molécule I par le miroir avec glissement "c" perpendiculaire à l'axe binaire.

Les axes des molécules se trouvent aux sommets d'hexagones déformés, dont les côtés sont parallèles aux plans(100), (001) et $(10\bar{2})$. La déformation de l'hexagone dans la direction [201] est imposée par la section asymétrique des chaînes : projetée sur le plan (010), cette section a la forme d'un huit, les atomes de soufre déterminant cette géométrie par leur taille.

La troisième direction, parallèlement à l'axe des chaînes n'intervient pas. L'empilement peut être considéré à la limite comme un problème bi-dimensionnel.

L'arrangement est compact. L'asymétrie de la section de la chaîne contribue également à donner à l'empilement un aspect en feuillets, qui apparaît prépondérant par rapport à l'empilement compact : la direction d'allongement des molécules semble coïncider avec la rangée [201]. En fait, le plan moyen de deux chaînes adjacentes n'est pas $(10\bar{2})$, mais le plan défini par l'équation suivante, rapportée aux axes trirectangles déjà définis :

$$0{,}7874\ X + 0{,}0487\ Y - 0{,}6146\ Z - 0{,}1087 = 0$$

Ce plan est très voisin du plan moyen d'une chaîne isolée. Les écarts des atomes à ce plan sont les suivants :

Atomes	Ecart en Å
S (x y z)	- 0,0990 Å
S $(1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z)$	0,1864
S $(\bar{x}, 1 - y, \bar{z})$	0,0974
S $(x - 1, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2})$	0,1880

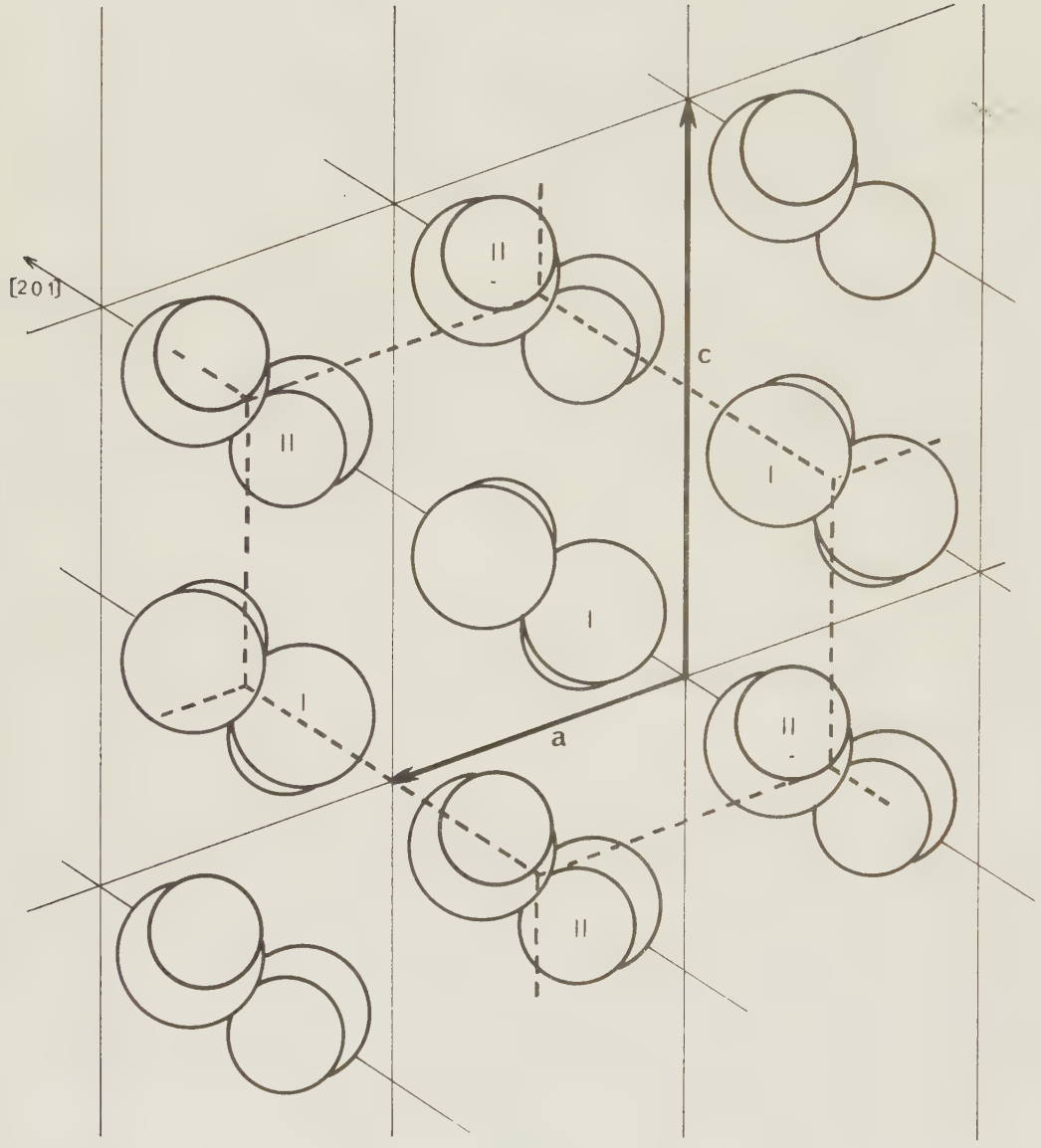


Figure IV.3.

Arrangement moléculaire

Projection de la structure sur le plan (010)

Atomes	Ecart en Å
N (x y z)	0,1621
N $(1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$	- 0,2249
N $(\bar{x}, 1 - y, \bar{z})$	- 0,1574
N $(x - 1, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2})$	0,2233

II - 2 - Liaisons résiduelles intermoléculaires :

Les distances atomiques inférieures à 4 Å sont répertoriées ci-dessous :

Distances intermoléculaires

	Atomes	Distances
	S (x y z) ---- S $(\bar{x}, 1 - y, \bar{z})$	3,10 Å
Entre les molécules	N (x y z) ---- N $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$	3,15 Å
(I) et (II) $\vec{a}$*	N (x y z) ---- S $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$	3,59 Å
	N (x y z) ---- S $(\bar{x}, 1 - y, \bar{z})$	3,91 Å
Entre les molécules	S (x y z) ---- S $(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$	3,89 Å
(I) et (I) $\vec{a}$	N (x y z) ---- S $(\bar{x}, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z)$	3,60 Å
	N (x y z) ---- N $(1 - x, \bar{y}, \bar{z})$	2,81 Å
Entre les molécules	N (x y z) ---- S $(x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2})$	3,59 Å
(I) et (II) $\vec{c}$	N (x y z) ---- S $(1 - x, \bar{y}, \bar{z})$	3,66 Å
	N (x y z) ---- S $(1 - x, 1 - y, \bar{z})$	3,97 Å

* $\vec{a}$ représente une translation "a" de la molécule parallèlement à Ox.
$\vec{c}$ représente une translation "c" de la molécule parallèlement à Oz.

Deux de ces distances sont particulièrement significatives ; ce sont les distances soufre-soufre et azote-azote.

a) Interaction soufre-soufre : La distance de 3,10 Å observée entre deux atomes de soufre appartenant à deux chaînes I et II$\vec{a}$ du même plan (Figure IV.4) est en effet considérablement plus courte que les distances de Van der Waals signalées antérieurement. Cette distance indique-t-elle l'existence d'une liaison entre les deux atomes ?

Des distances de cet ordre, et inférieures, entre atomes d'une même molécule ou d'un même ion ont déjà été observées. Ainsi, dans S_4N_4, elle est de 2,58 Å, à la limite supérieure de la simple liaison S-S, comprise entre 2,0 et 2,6 Å (LINDQVIST, 1958). Ce n'est que récemment que GLEITER (1970) et BANISTER (1972) ont admis qu'il existait certainement une "*liaison*" entre ces atomes. Il a été admis également que les distances S...S comprises entre 2,86 et 3,20 Å observées pour l'ion S_8^{2+} impliquaient des interactions entre ces atomes de telle sorte que cet ion n'était plus annulaire, mais formait une structure en cage.

Dans le cas du polynitrure, il ne s'agit pas d'atomes appartenant au même groupement covalent, mais à deux chaînes différentes. Un traitement complet, que nous ne saurions faire, de la structure électronique du composé permettrait seul de conclure à l'existence d'une liaison.

Cette possibilité a cependant déjà été envisagée, et cela avant que la structure du polymère ne soit connue.

KRONICK et al. (1962) ont mesuré la conductibilité thermique du composé : ils l'ont trouvée comprise entre celle des polymères semi-cristallins classiques (Nylon, Polyéthylène) et celle du graphite. Ils ont attribué cette valeur à un couplage entre chaînes, plus important que dans les cristaux moléculaires cités. Ce couplage, d'après les propriétés chimiques du produit, ne peut consister en une vraie liaison S-S ou N-N (DOUILLARD, 1972).

Depuis, WALATKA, LABES et PERLSTEIN (1973) ont admis pour expliquer les propriétés de conduction métallique du polymère que la courte distance entre atomes de soufre que nous avons trouvée indiquait bien une interaction entre ces atomes et par suite un couplage des chaînes.

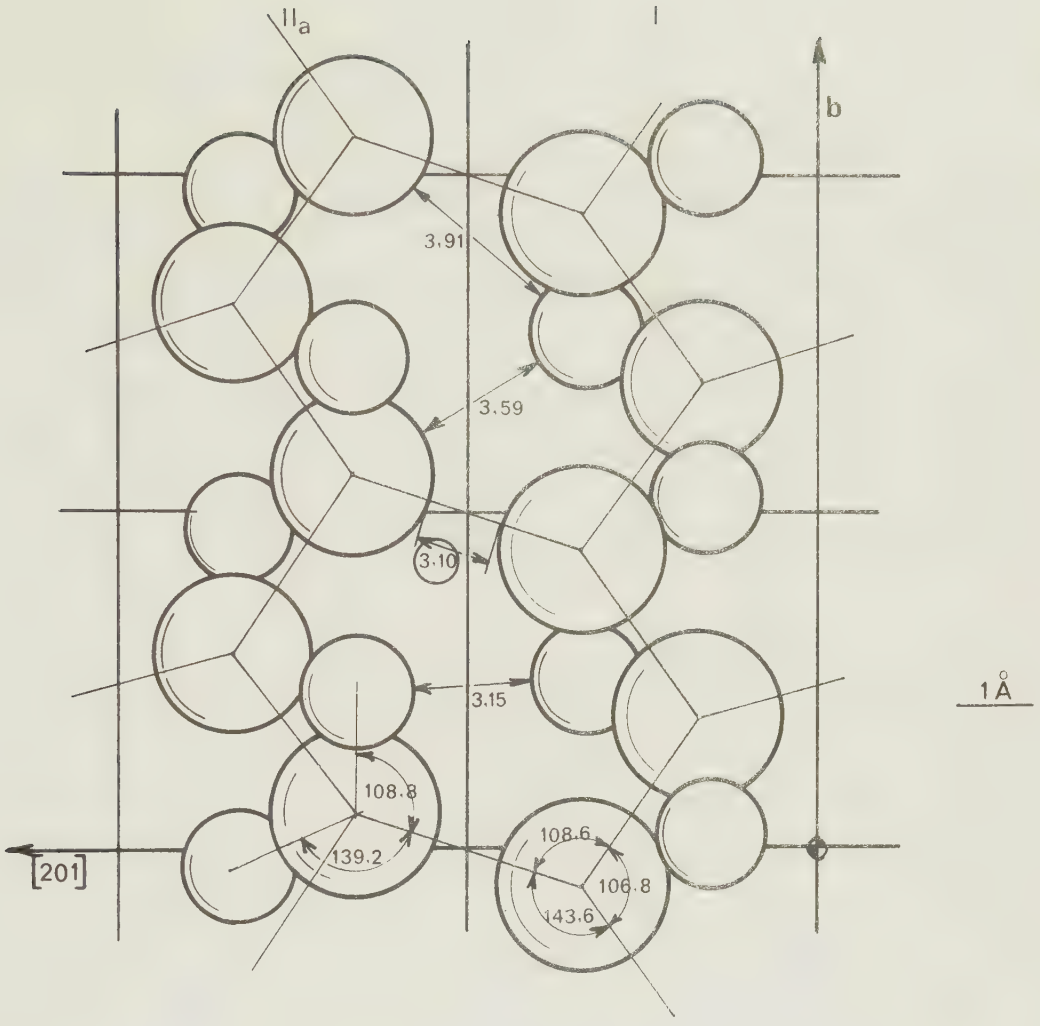


Figure IV.4.

Projection de la structure sur le plan $(10\bar{2})$
parallèlement à $[T01]$

Nous laisserons aux chimistes théoriciens le soin de trancher, en attirant leur attention sur le répartition des atomes de soufre dans leur plan moyen ($10\bar{2}$) et sur les valeurs des angles S...S...S (Figure IV.4).

Les distances N...N sont égales aux distances de Van der Waals habituelles (PAULING, 1960). Les distances soufre-azote leur sont supérieures.

b) Conclusion : Dans la direction opposée, par contre, les distances S...S de 3,55 Å sont identiques aux distances de Van der Waals observées dans de nombreux composés et par exemple dans S_6 (DONOHUE, CARON et GOLDISH 1961). Les distances S...N sont du même ordre que précédemment.

Les atomes d'azote semblent déterminer l'arrangement des chaînes dans cette direction : ils ne sont en effet distants que de 2,81 Å. (Figure IV.5). De même que pour les atomes de soufre, il ne nous est pas possible de préciser s'il existe une liaison résiduelle faible entre eux.

En conclusion, l'empilement des chaînes macromoléculaires est conditionné par des contacts intramoléculaires S-S dans la direction [201] et N-N dans la direction [$10\bar{1}$]. Les très faibles interactions résiduelles qui peuvent exister entre ces atomes renforcent l'arrangement des chaînes, mais ne créent cependant pas une édifice tridimensionnellement lié.

La structure cristalline que nous venons de décrire est ainsi, comme celle des macromolécules organiques, une illustration de la théorie de l'empilement compact généralisé, telles que KITAIGORODSKII (1955) l'a envisagée. Nous verrons encore, d'ailleurs, au cours du dernier chapitre, intervenir cette notion.

III - RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES ET LA STRUCTURE :

La structure du polynitrure de soufre explique parfaitement la morphologie du composé et ses propriétés.

a) Morphologie : La très forte anisotropie de la structure se manifeste par la croissance en fibres allongées dans la direction des liaisons covalentes qui sont les seules liaisons fortes de l'empilement. La longueur de la fibre macromoléculaire atteint ainsi plusieurs microns alors que dans les directions orthogonales les dimensions des cristaux isolés sont toujours inférieures à 300 Å.

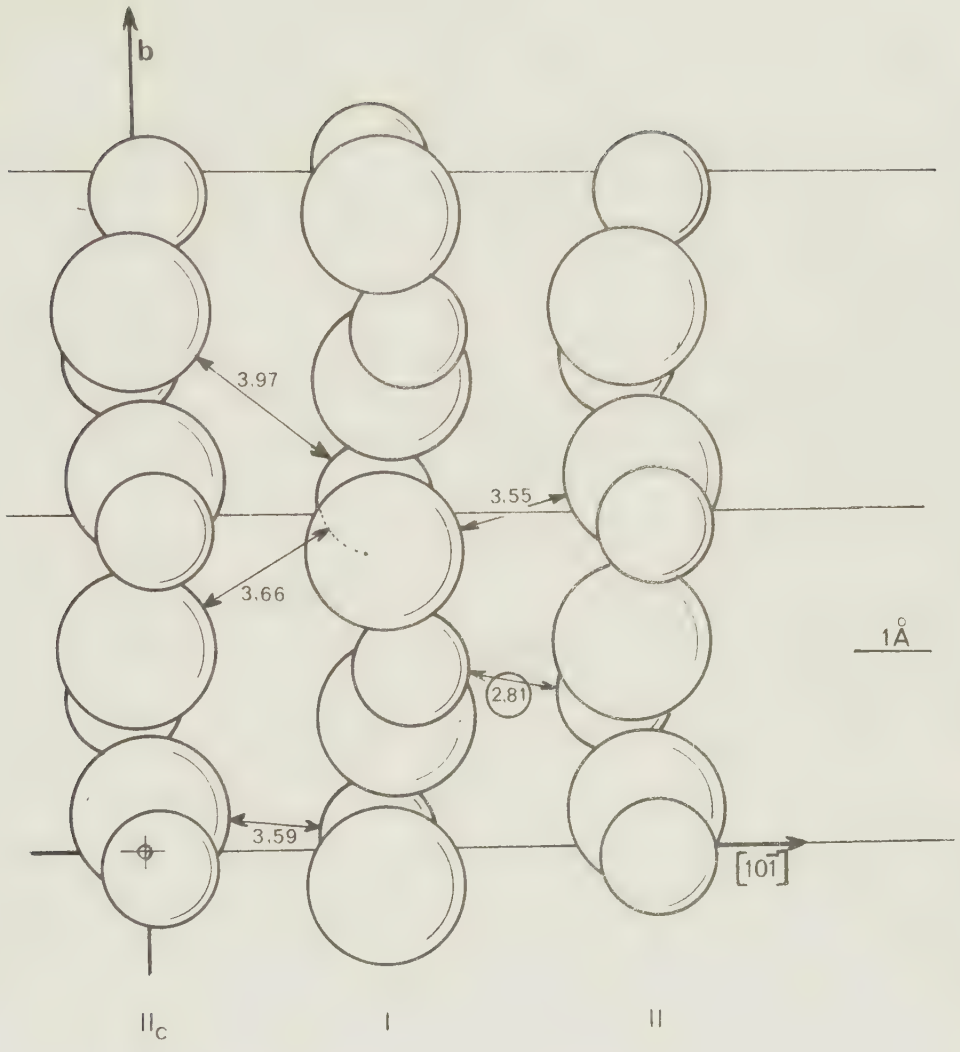


Figure IV.5.

Projection de la structure sur le plan (101) parallèlement à [201]

C'est un exemple excellent, comme les asbestes, du rôle des "periodic bond chains"(HARTMAN, 1955) dans la morphologie du cristal.

Dans la direction perpendiculaire à l'axe de fibre, aucune liaison forte n'existe : les clivages seront donc faciles. D'après les directions prépondérantes de l'empilement, les plans de clivages principaux doivent être $(10\bar{2})$, (100) et (001), (Figure IV.6).

Les angles mesurés au goniomètre optique sur des pseudo-monocristaux sont en effet égaux aux angles des plans (100), (001) et $(10\bar{2})$. Ils leur confèrent par leur valeur (Figure IV.6) un faciès pseudo-hexagonal caractéristique.

Une telle succession de plans de clivages permet d'expliquer partiellement l'aspect strié de ces "cristaux" et de ceux observés en microscopie électronique. *Le broyage aisé du composé et son caractère lubrifiant en découlent également.*

b) Propriétés physico-chimiques : L'anisotropie de certaines propriétés physiques suit l'anisotropie structurale. DOUILLARD (1972) a particulièrement étudié cette relation dans le cas de la conductivité électrique du polynitrure.

Depuis, WALATKA (1973) a étudié cette propriété dans la direction de l'axe de la chaîne : la conductivité est de type métallique pour une gamme de température étendue : *Le polynitrure de soufre appartient ainsi à une catégorie de composés qui suscitent actuellement un grand intérêt, les conducteurs unidimensionnels.*

La conductivité thermique, que nous venons de décrire, est en accord également avec la structure.

Pour les propriétés chimiques, nous citerons la totale insolubilité du composé dans les solvants classiques qui implique un très haut poids moléculaire, donc une chaîne moléculaire à liaisons fortes, dans la direction de l'allongement, ainsi que des interactions importantes entre chaînes. Ceci est confirmé d'ailleurs par l'absence de gonflement du produit dans les solvants habituels.

La conformation moléculaire et la structure cristalline du polynitrure de soufre permettent de le considérer comme un polymère minéral. Nous allons maintenant montrer que cette comparaison restera valable après l'étude du cristal, non plus théorique, mais réel.

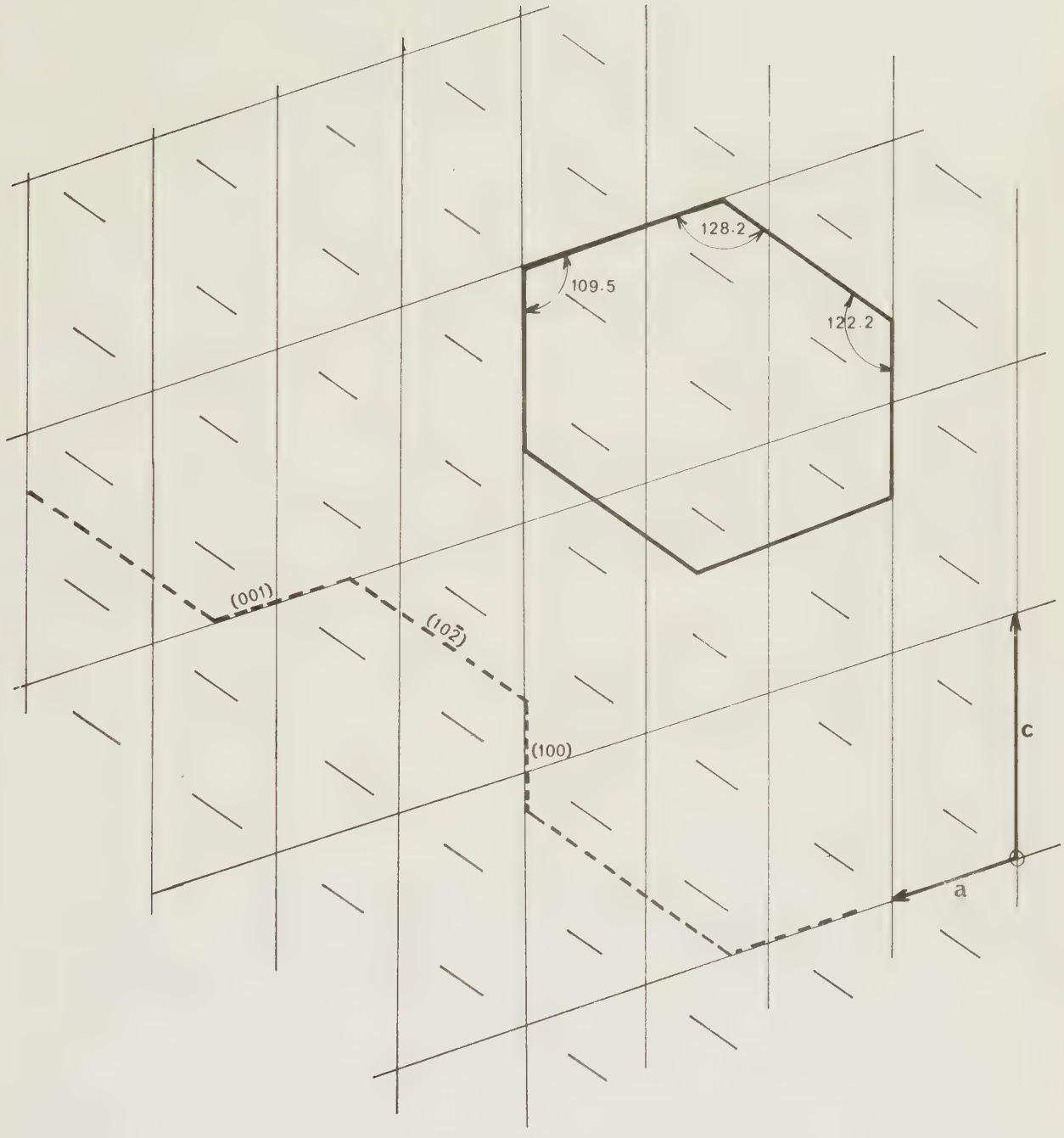


Figure IV.6.

Chapitre V

Etude du cristal réel

I - INTRODUCTION :

Il nous est apparu très vite, dès le début de notre travail sur le polynitrure de soufre que la structure cristalline du composé dans le sens traditionnel du terme ne pouvait être complètement dissociée de sa texture.

Il était en effet, à priori, curieux que la structure cristalline d'un composé connu depuis plus d'un demi-siècle et possédant des propriétés aussi intéressantes n'ait pas été déterminée, alors qu'il avait été préparé sous forme de "monocristaux" de quelques mm^3 et que des informations cristallographiques avaient été publiées. Nous avons eu rapidement l'explication de cet état de fait : *ces cristallites, bien que présentant des formes reproductibles et même des macles, ne sont pas des cristaux parfaits et les techniques classiques de détermination des structures, à partir de la diffraction des Rayons X, sont inutilisables.*

C'est pourquoi nous avons employé la diffraction des électrons et ainsi que nous l'avons dit précédemment, c'est la petite taille des domaines cristallins et leurs défauts qui nous ont permis d'appliquer les résultats de l'approximation cinématique de la théorie de la diffraction.

Le problème de la texture du polynitrure, qui était d'abord propre à ce composé, est devenu après la détermination de la structure cristalline un exemple d'*un problème beaucoup plus général, que nous appellerons, d'après BERNAL (1967) "la cristallographie généralisée des molécules en longues chaînes".*

L'étude cristallographique complète de ces composés implique, à côté de l'établissement de la conformation moléculaire et de l'empilement théorique des molécules, *l'étude de la forme et de la taille des entités cristallines et de leur mode d'aggragation pour former un matériau massif.*

Les recherches dans ce domaine se sont beaucoup développées depuis une vingtaine d'années sur les matériaux organiques. Nous allons essayer d'approfondir ce problème dans le cas d'un matériau minéral, en commençant par décrire les observations que nous avons faites à ce sujet.

II - DONNEES EXPERIMENTALES :

II - 1 - Taille des domaines cristallins .

Nous avons précisé au début de notre travail que le polynitrure s'obtient par polymérisation spontanée de S_2N_2. L'insolubilité dans tous les solvants classiques et l'infusibilité du composé empèchent ensuite de mettre en oeuvre des méthodes classiques de croissance cristalline : *la préparation et la croissance se confondent donc. Il est uniquement possible de contrôler la température et par là la vitesse de polymérisation et de croissance.*

Lorsque la polymérisation a lieu à température ambiante, elle est assez rapide et le produit s'obtient sous forme de poudre. Les diagrammes de DEBYE-SCHERRER réalisés par DOUILLARD (1972) sur ce produit non broyé, car alors il s'agglomère, sont caractérisés par des réflexions larges et diffuses. Seule la réflexion {020} est nette et fine. Le fond continu est intense.

L'élargissement des réflexions peut provenir en partie des conditions expérimentales : dispositif et tube. Mais deux autres phénomènes en sont principalement la cause : la taille réduite des domaines cristallins surtout normalement à la fibre et les défauts propres à ce composé.

La taille moyenne des particules diffractantes dans les directions correspondant aux réflexions principales peut être calculée à partir de la

largeur angulaire de celles-ci. Le calcul général est très complexe. Cependant, une formule simplifiée, la formule de SCHERRER, permet d'*estimer* ces dimensions :

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B}$$

où t est la dimension cherchée en Ångström,
λ la longueur d'onde du rayonnement employé,
B la largeur angulaire à mi-hauteur du pic en radians et
θ_B l'angle de BRAGG du maximum.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$(SN)_x$ α		$(SN)_x$ β	
$t_{(10\bar{2})}$	165 Å	$t_{(10\bar{2})}$	205 Å
$t_{(020)}$	380 Å	$t_{(020)}$	485 Å
		$t_{(100)}$	150 Å

Ces résultats ne sont normalement qu'indicatifs. Ils sont cependant confirmés en partie par nos observations en microscopie électronique sur la forme β. Les dimensions dans les directions perpendiculaires à l'axe de la fibre sont du même ordre que celles calculées. Nous devons signaler que ces dimensions sont identiques à celles que THIELKE et BILLMEYER (1964) et HOSEMANN (1967) assignent aux domaines cohérents dans les polymères organiques cristallisés.

La longueur de la fibre est par contre généralement plus grande que la valeur calculée. Elle dépend des conditions de croissance. Ainsi, une polymérisation conduite à la température de l'azote liquide permet d'obtenir des pseudo-monocristaux que nous avons décrits antérieurement comme des aggrégats de fibres parallèles : elles atteignent plusieurs microns.

L'instabilité du cristal sous le faisceau électronique ne permet pas de faire des observations de défauts à fort grossissement : l'éclaire-

ment que nous pouvons nous permettre n'est pas suffisant étant donné que la durée de vie du composé n'autorise que des temps de pose limités. Le processus de décomposition commence très vite et ce sont ses effets qui sont alors observés.

Cependant, nous avons remarqué sur certaines micrographies très aggrandies des modifications du contraste dans la direction perpendiculaire à l'axe de la chaîne, tous les 1.500 Å environ qui peuvent être interprétées comme des défauts dans cette direction, dues sans doute à des ruptures de chaînes. Ce chiffre donne une idée de la longueur des domaines cohérents.

II - 2 - Désordres :

La présence d'autres défauts est mise en évidence par leurs effets sur les diagrammes de diffraction.

a) Diffraction des Rayons X : Les radiogrammes de cristal tournant réalisés sur les cristaux avec l'axe de fibre parallèle à l'axe de rotation présentent des réflexions fines pour un temps de pose court. *L'allongement du temps de pose entraîne un renforcement de l'intensité de ces réflexions, mais leur surimpose aussi des taches diffuses, fait apparaître des traînées et renforce le fond continu.*

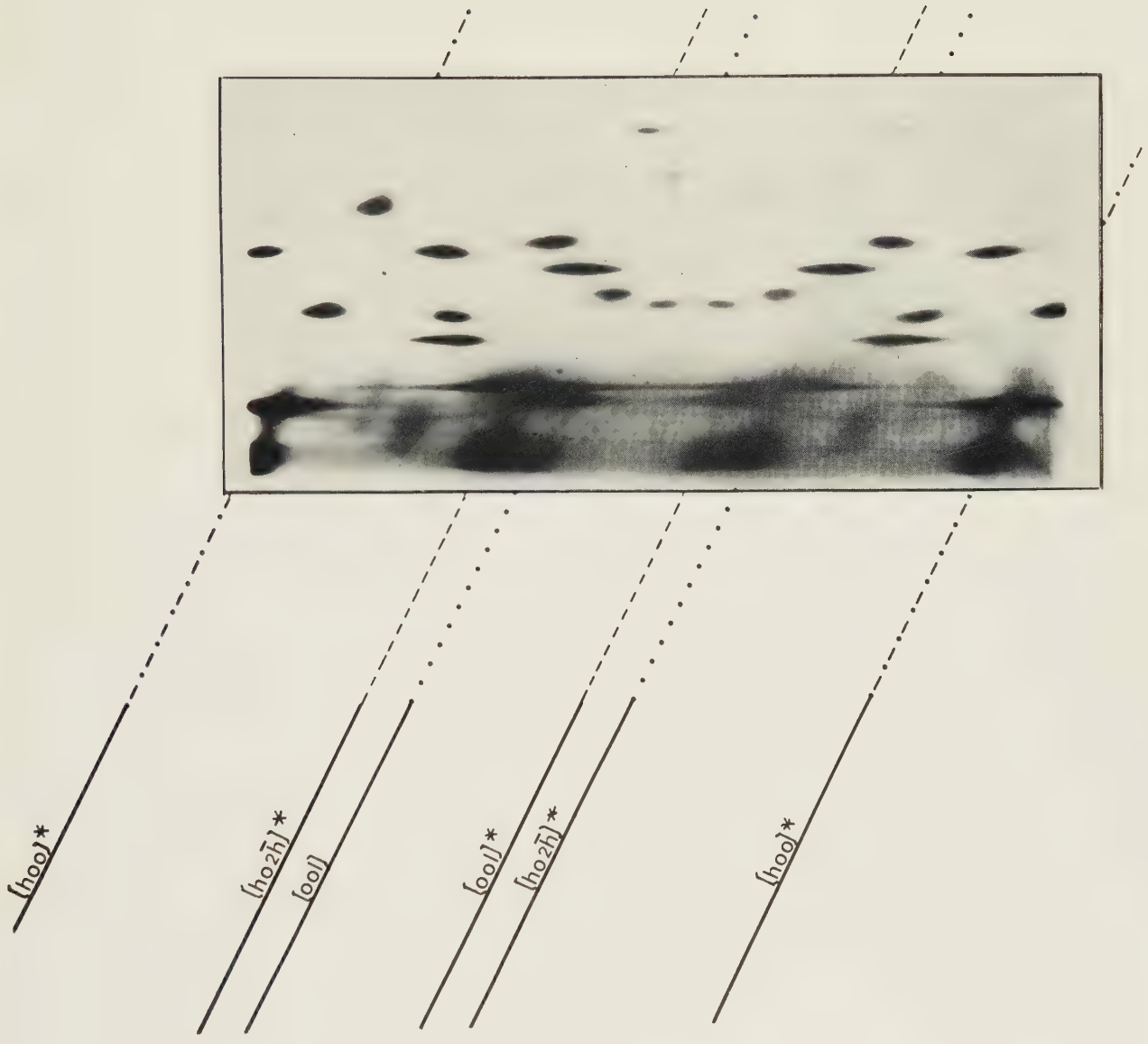
Ce matériau doit donc contenir des zones bien cristallisées alternant avec des zones amorphes ou très désordonnées : ces désordres, d'après nos observations ne peuvent être induits par le rayonnement.

Les diagrammes de WEISSENBERG réalisés sur les mêmes préparations permettent de préciser cette description.

Le fait que nous avons pu les réaliser montre d'abord que la périodicité parallèlement aux chaînes moléculaires est respectée (*La molécule elle-même est parfaite*). Ceci est en accord avec l'aspect net et fin des réflexions {0k0} des diagrammes de poudre.

Dans la direction perpendiculaire, l'organisation est moins bonne. La strate $(h0l)^*$ le montre clairement. D'abord la présence de traînées rectilignes indique l'existence d'une phase totalement désorientée autour

Macle_Texture



Strate équatoriale

de l'axe d'allongement, ainsi que nous le supposions. L'allongement des réflexions discrètes indique également une désorientation des domaines de l'ordre de 10°. (Planche 3).

Les traînées diffuses dans les directions $[h00]^*$, $[001]^*$ et $[h02h]$ peuvent résulter :

. Soit d'une modulation de la périodicité dans ces directions, due par exemple à des fautes d'empilement,

. Soit, puisque nous avons affaire à un cristal moléculaire, à des différences d'orientation des molécules par rapport à ces directions. La présence de maxima asymétriques dans ces traînées ne peut être expliquée pour le moment.

Les domaines cristallins eux-mêmes présentent des défauts : nous observons des réflexions de caractère très différent : les taches {001} et {h01} sont larges et diffuses, les taches {h00} plus nettes. Seules les réflexions $\{h0\overline{2h}\}$ sont à la fois assez fines et nettes. *Ces différences d'aspect indiquent que le désordre envisagé est d'importance ou de nature différente suivant les directions.*

De plus, le volume des interférences augmente à mesure que leurs indices croissent. Sans aller jusqu'à affirmer que ce phénomène montre que le milieu diffractant est un "*paracristal*" (HOSEMANN,1951), bien que d'ailleurs ce modèle puisse décrire assez bien les cristaux fibreux, nous pouvons dire qu'il met encore en évidence le caractère perturbé du réseau cristallin étudié (GUINIER, 1963).

b) Diffraction électronique : Les diagrammes de microdiffraction électronique réalisés sur des fibres isolées ou des groupements de fibres de petites dimensions (moins de 500 Å) permettent d'obtenir des informations sur le matériau à plus petite échelle. Surtout, l'effet de moyenne qui caractérise les diagrammes de diffraction X est évité.

Tous les diagrammes enregistrés offrent les mêmes caractéristiques : les réflexions, allongées dans la direction perpendiculaire à l'axe de la fibre, sont souvent reliées entre elles dans cette direction par des traînées diffuses dont l'intensité peut être assez forte. Dans certains cas seulement, les réflexions discrètes disparaissent complètement : le diagramme est fait de strates diffuses continues, maintenant la périodicité dans la direction de l'axe de la chaîne.

Un milieu diffractant constitué de domaines cristallins cohérents en aiguilles ou en rubans, isolés ou assemblés en radeaux ou en fagots, permet d'expliquer la forme des interférences.

Les traînées diffuses, observées perpendiculairement à l'axe d'allongement, peuvent être dues à des fautes d'empilement ou à des désorientations des molécules à l'échelle de la maille ou de quelques périodicités.

c) Mesures électriques : Les mesures de la conductivité le long de la chaîne réalisées par WALATKA et LABES (1973) sur des cristaux préparés en même temps suivant la méthode de DOUILLARD donnent des résultats très différents d'un échantillon à l'autre. La conductivité varie de 10 à 1730 Ω^{-1}. cm^{-1}. Ces importantes variations sont attribuées par les auteurs à des défauts et des ruptures de chaînes dans les cristaux.

d) Résumé : Toutes ces observations permettent de mieux se représenter le matériau étudié :

. Il est constitué de cristallites, formés de domaines cristallins parfaits de très petites dimensions (quelques périodicités) séparés par des fautes d'empilements ou orientés différemment les uns par rapport aux autres.

. Ces cristallites sont cimentés, avec une désorientation d'une dizaine de degrés, par un milieu désordonné faits de molécules parallèles à la direction d'allongement.

A tous les niveaux, des ruptures de chaînes interviennent.

L'étude des macles que présentent les pseudo-monocristaux nous a permis de préciser ce schéma.

III - ETUDE DES MACLES :

Les clichés de WEISSENBERG et de diffraction électronique, ainsi que nous l'avons signalé,ont montré que ces cristaux sont très fréquemment maclés suivant le plan (100), fait que le faciès ne permet pas d'affirmer à priori. De plus, certains cristaux exhibent une forme en pistolet, qui fait également penser à une autre macle. Nous allons les étudier en détail.

III - 1 - Macle (100) :

a) Description : D'après les clichés de diffraction X, qui ont permis de préciser l'aspect géométrique du problème, cette macle se produit durant la croissance : elle apparaît en effet sur les clichés de la forme α du polynitrure et se maintient durant le passage à la forme β.

Si l'on considère les mailles α et β définies au premier chapitre, *le plan de macle est (100)*. L'obliquité, c'est-à-dire l'angle entre la rangée pseudo-normale [601] et la normale au plan de macle est égale à 0,58° pour la forme α. Etant donné la précision que nous avons sur les paramètres de cette maille, nous pouvons envisager que cette obliquité soit nulle. La macle, d'après FRIEDEL (1926) est alors dite par mériédrie réticulaire. Après passage à la forme β, l'obliquité est de 1,51°, c'est-à-dire une valeur faible convenable. L'indice de la macle est 3.

Nous avons cherché à préciser quel était le mécanisme de formation de la macle. Depuis BUERGER (1945) et HARTMAN (1953), la nécessité d'une interprétation causale s'est faite sentir : les conditions géométriques ne sont pas suffisantes, il faut déterminer ou essayer d'expliquer les conditions structurales et énergétiques qui permettent la construction de l'édifice maclé.

Il convient de préciser d'abord si la macle se fait par pénétration ou par contact. Pour un plan (100), dans le système monoclinique, le *plan de composition défini* par HARTMAN (1956) doit être d'après CURIEN et KERN (1957) du type (hk0).

Etant donné que cette macle n'entraîne pas une modification de la direction d'allongement des chaînes, le seul plan important du faciès contenant au moins une direction de "periodic bond chain" (HARTMAN, 1956) qui appartiennent à cette famille est le plan (100).

Le plan de macle et le plan de composition sont confondus, c'est une macle par contact.

b) Accolement : Comment se fait l'accolement des deux individus par rapport à ce plan ?

- Le problème est dans ce cas, comme pour les macles des polymères organiques (KOVACS, LOTZ et KELLER, 1969 ; WITTMANN, 1971) un problème

d'empaquetage purement bi-dimensionnel, puisque la direction des liaisons fortes est parallèle au plan de macle et que dans les directions perpendiculaires seules des liaisons de Van der Waals ou de faibles liaisons résiduelles existent.

BUERGER (1945) a montré qu'une macle n'est énergétiquement possible que si la structure peut se continuer à travers la surface commune de telle sorte que la coordination des atomes ne soit pas modifiée.

Le schéma d'accolement le plus simple, qui est celui où les origines des deux réseaux coïncident, doit ainsi être rejeté : la distance entre atomes de soufre symétriques par rapport au plan (100) est alors égale à 2,41 Å. *La macle introduirait un nouveau type de liaison dans le cristal, puisque la distance correspond à une liaison simple S-S, ainsi que nous l'avons dit au cours du chapitre précédent.*

Cette distance n'aura une valeur convenable que si l'origine de l'individu B est décalée d'une translation $t\vec{c}$ parallèle à $\vec{c}$ par rapport à l'origine de A. Cettre translation t est comprise entre 0 et 0,5 puisqu'il existe un miroir de type C.

- La recherche de cette translation doit s'effectuer sur la maille de la forme α, puisque la macle se produit durant la croissance, c'est-à-dire lorsque le composé est cristallisé sous cette forme. Sa structure n'est pas connue.

La détermination de deux mailles cristallines distinctes, quoique très voisines, a confirmé l'existence d'un polymorphisme de la substance. *La transformation observée est monotrope : l'obtention d'une forme instable durant la croissance est fréquente. Elle se transforme ensuite en une forme plus stable.*

Cependant, l'analyse thermique différentielle entre 80°C et la température de décomposition (DOUILLARD, 1972) n'a pas mis en évidence de transition cristalline. La transformation est donc limitée à un déplacement et n'affecte que les liaisons intermoléculaires de faible énergie qui conditionne l'empilement : c'est plutôt un réarrangement moléculaire.

Les relations géométriques entre les mailles α et β et l'intensité élevée de la réflexion $\{10\bar{2}\}$ permettent de penser que ce plan est le plan moyen des chaînes moléculaires dans les deux formes et que l'association entre chaînes dans cette direction est maintenue.

- Ne disposant pas d'information plus complète, nous avons appliqué la méthode décrite par BRAIBANTI, BIGLIARDI et LANFREDI (1963) pour la recherche de la translation t.

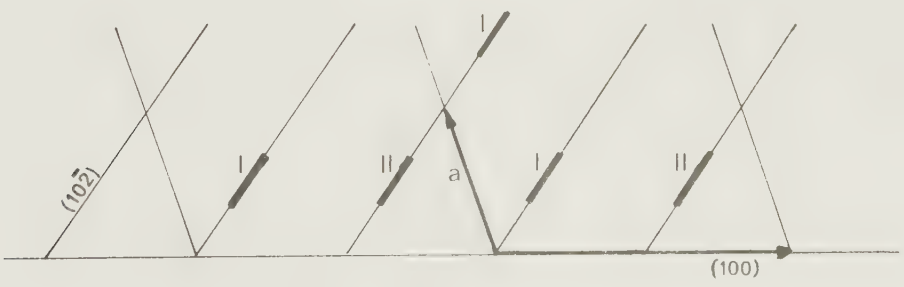
  Ces auteurs ont montré que les relations géométriques entre les paramètres de la maille unitaire conditionnaient les translations possibles des deux individus l'un par rapport à l'autre.

  Leurs calculs sont basés sur la recherche de vecteurs communs aux deux individus, décrits dans le même système d'axes. Le traitement peut être étendu aux macles polysynthétiques et permet d'expliquer le caractère diffus des réflexions et la présence de traînées.

  La valeur de t calculée avec cette méthode est égale à 1/3 pour la première forme. L'accolement de deux individus est représenté par la figure (V.1). Il peut être décrit très simplement en disant que les plans $(30\bar{6})$ de l'individu A coïncident exactement avec les plans (106) de l'individu B.

c) Mode de formation : En considérant, comme nous l'avons dit ci-dessus, que la répartition des chaînes dans les plans $(10\bar{2})$ est la même dans les deux structures, c'est-à-dire une alternance de molécules I et II, nous avons pu envisager un mécanisme de formation de la macle à partir de ce schéma d'accolement.

Considérons un cristal en cours de croissance présentant une face du type (100), avec la répartition des chaînes représentée ci-dessous :



La croissance se fait par transfert en phase gazeuse : ce ne sont pas des atomes isolés, mais des groupements (CLUSTERS) comprenant au moins deux atomes de chaque sorte, obtenus par ouverture du cycle S_2N_2, qui se présentent.

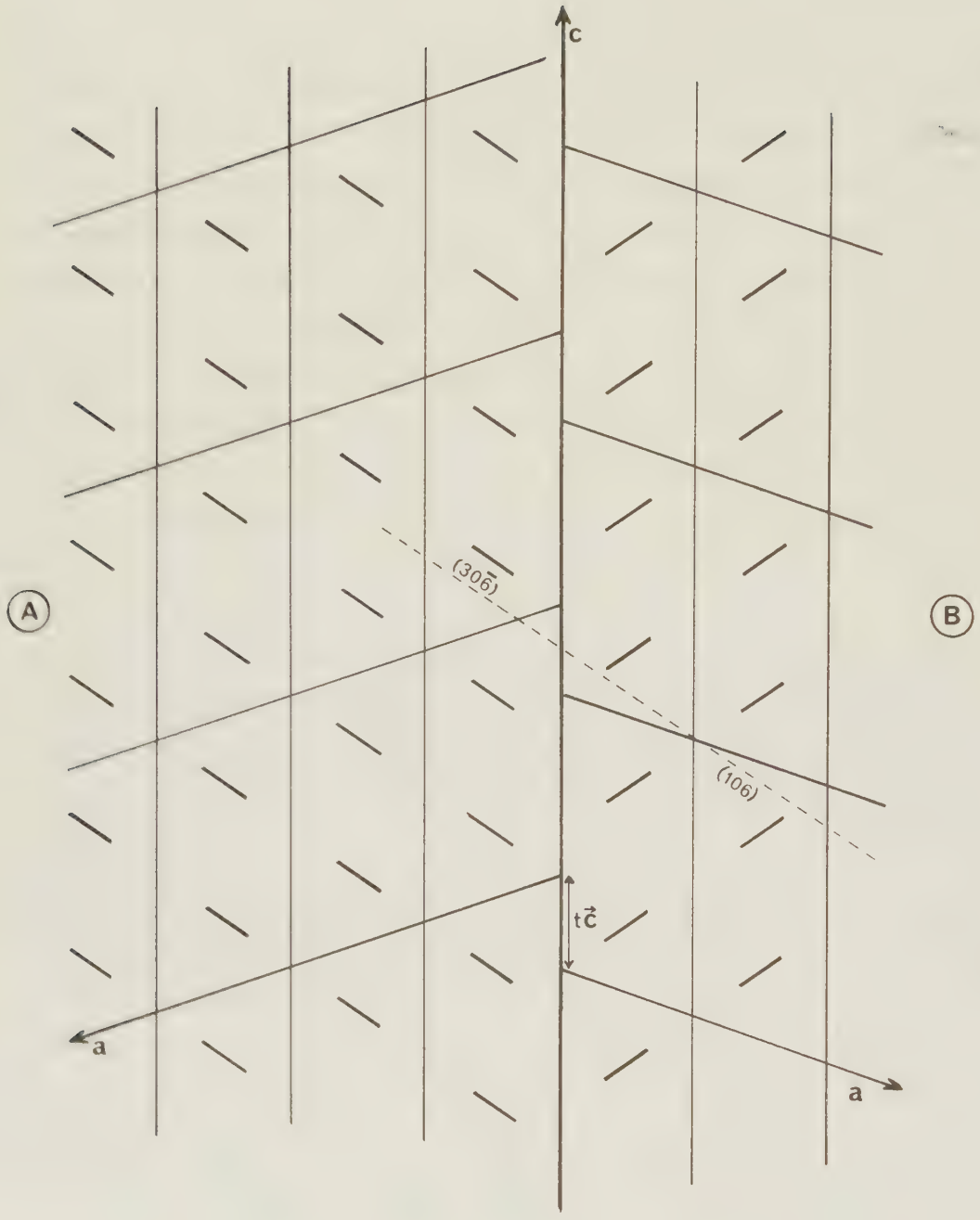
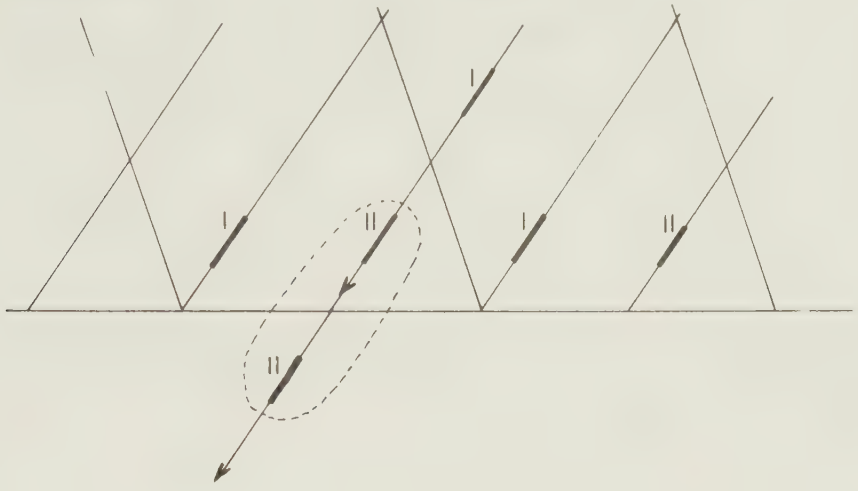


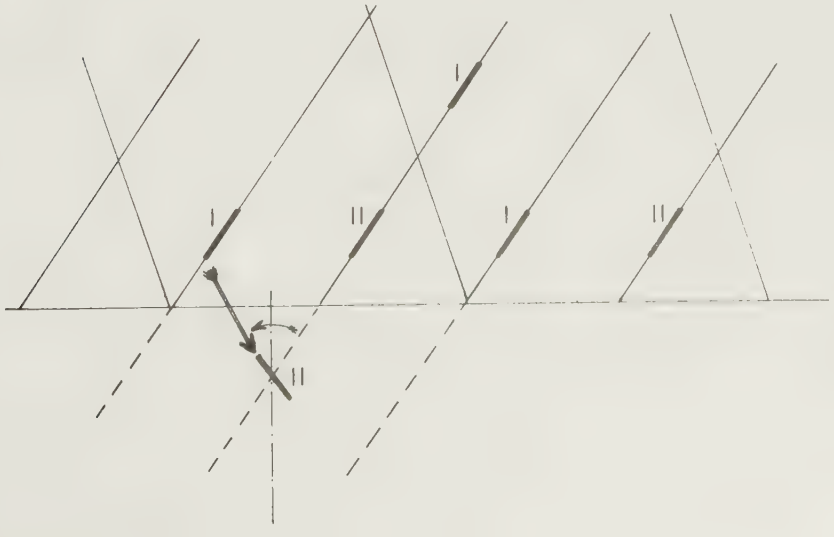
Figure V.1.

Supposons qu'une faute d'empilement se produise : un de ces groupements dont la suite des atomes est du type moléculaire II, vient occuper une position correspondant normalement à une chaîne de type I :

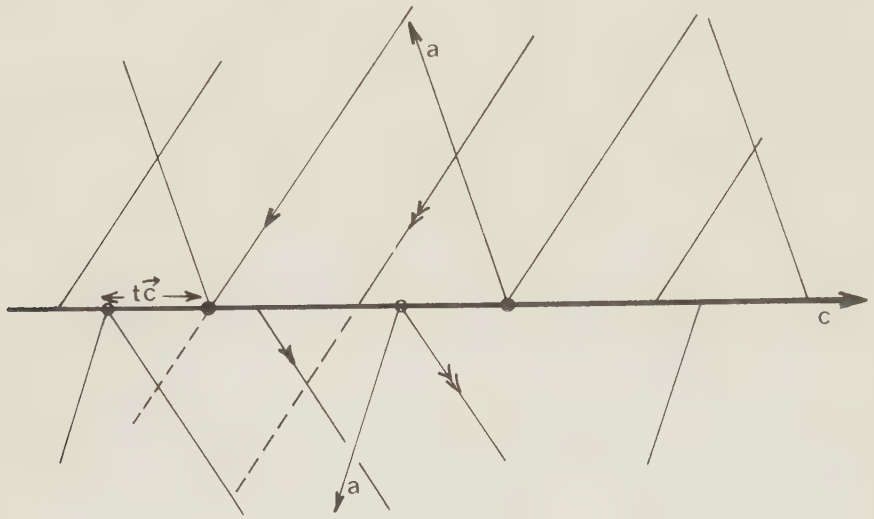


Cette proximité ne peut se maintenir, car le voisinage de l'atome de soufre est très différent du voisinage normal. Le groupement peut être repoussé. Cependant, étant donné sa taille et les conditions de croissance, il est énergétiquement plus plausible d'envisager un autre mécanisme :

Le groupement tourne autour de son axe de gravité et vient occuper une position symétrique par rapport à la direction normale au plan (100).



La chaîne I voisine est alors dans une position favorable à l'établissement de liaisons résiduelles intermoléculaires S...S identiques à celles existant dans la structure normale, le long du plan $(10\bar{2})$. La croissance se poursuit ensuite dans cette nouvelle direction et l'édifice maclé se développe.



Le manque d'informations structurales concernant cette forme cristalline ne permet pas un calcul précis des distances intermoléculaires observées dans la zône de transition. Ce calcul peut être fait par contre pour la forme β.

d) Transposition à la forme β : Le schéma d'accolement que nous avons établi se transpose en effet aisément : il suffit de maintenir les relations entre les plans $(10\bar{2})$. Il est d'ailleurs identique à celui que l'on réalise en utilisant la valeur de la translation calculée dans ce cas suivant la méthode décrite précédemment (t = 0,280 ; Figure V.2). L'origine de la maille doit seulement être décalée pour maintenir une notation homogène des coordonnées.

Les distances **S..S** sont les suivantes (Figure V.2) :

STRUCTURE β	MACLE
3,10 Å	3,08 Å
3,89 Å	3,91 Å

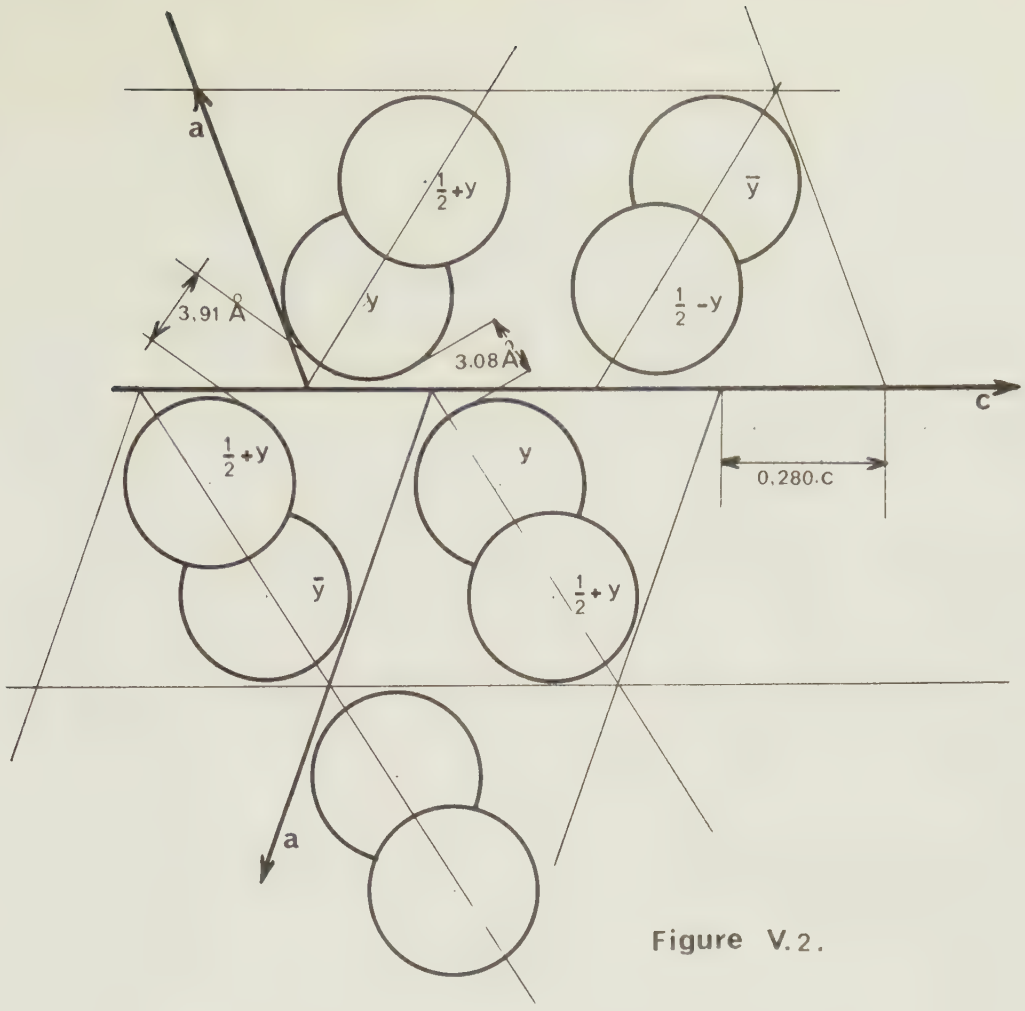


Figure V.2.

Le fait que ces distances soient les mêmes que dans la structure normale indique que l'état d'équilibre energétique n'est pas modifié dans la zone de transition : cet arrangement correspond à une autre possibilité de structure, également stable. La probabilité d'observer l'une ou l'autre est alors égale. Nous retrouvons là, ainsi que nous l'avions annoncée la deuxième possibilité d'empilement prévue par KITAIGORODSKII(1965) pour les chaînes moléculaires possédant un centre de symétrie en projection.

La simplicité du mécanisme de maclage et la stabilité de l'édifice qui en résulte expliquent la fréquence de cette macle.

L'établissement d'un macle polysynthétique est alors prévisible. Pour la forme α, où la translation est une fraction rationnelle de la périodicité (1/3), cette alternance dans la direction $\vec{a}$ peut se produire toutes les 2, 5,... mailles : les individus ayant la même direction sont alors en phase.

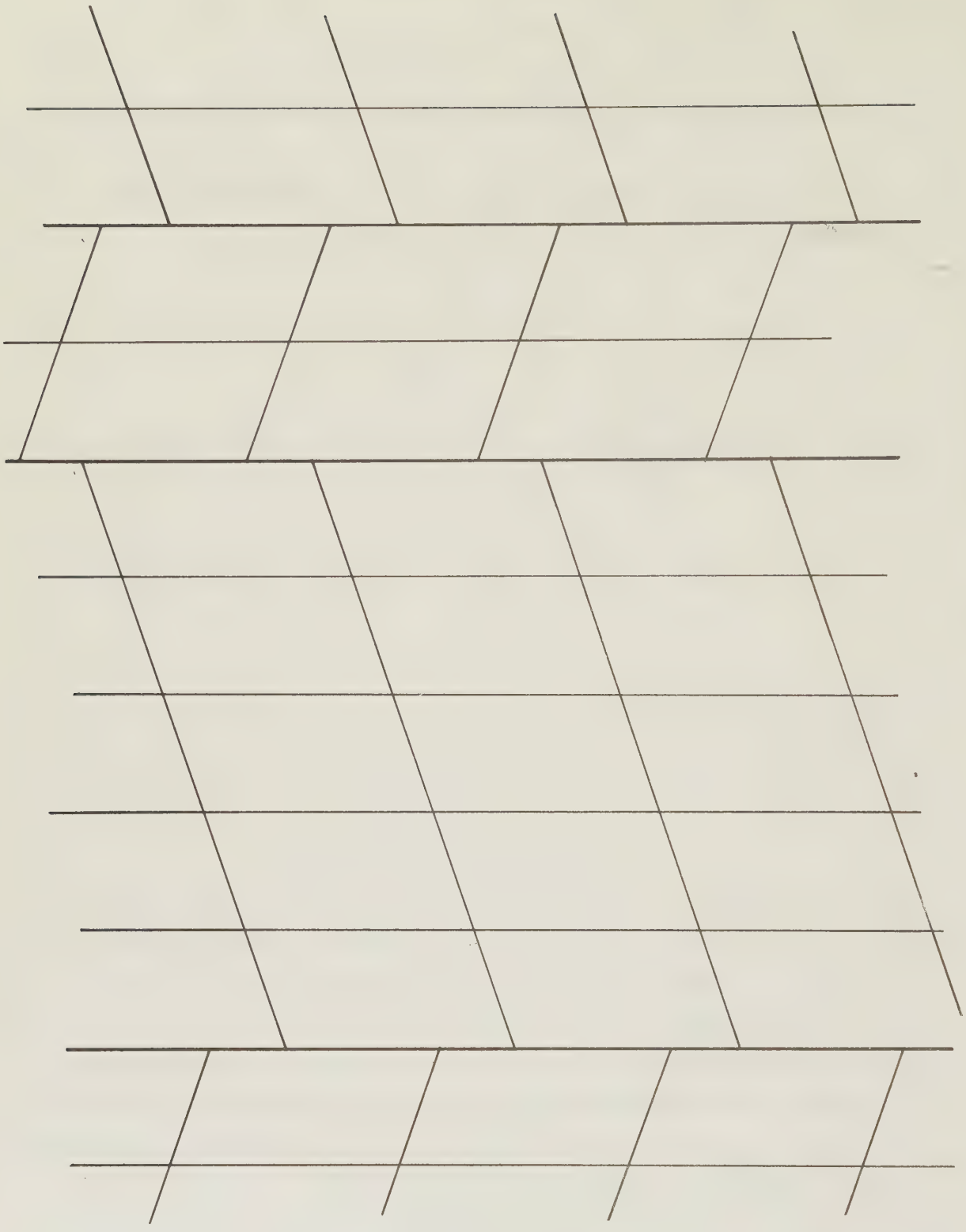


Figure V.3.

Fautes d'empilement

Cette coïncidence, qui n'est qu'approchée étant donné la valeur irrationnelle de la translation, n'apparaît pour la forme β que si la largeur des domaines correspond à au moins 7 mailles.

Donc, lors du passage d'une forme à l'autre, si les alternances de la première se maintiennent, la seconde ne présente plus une macle polysynthétique, mais des fautes d'empilement (Figure V.3) qui peuvent à la limite se produire toutes les deux mailles.

Nous avons là un phénomène non pas identique, mais comparable à ceux qui ont été étudiés pour les structures en feuillets ou les empilements métalliques compacts, les deux structures en présence étant la structure normale et celle de la zone d'accolement.

e) Commentaires : L'étude de cette macle permet de préciser certains points :

Les observations faites tant en microscopie optique qu'électronique, tel que l'aspect strié des faces des cristaux ou des radeaux de fibres, s'expliquent maintenant par une succession de domaines maclés d'orientation différente mieux que par les plans de clivage seuls.

Les traînées diffuses de la diffraction X en sont les conséquences. Dans la mesure où les dimensions de ces domaines oscillent autour d'une valeur moyenne reproductible dans les directions perpendiculaires à l'axe de fibre, des réflexions supplémentaires peuvent apparaître aux petits angles et leurs ordres supérieurs. Nous avons peut-être là une interprétation des réflexions diffuses des diagrammes de WEISSENBERG.

A plus petite échelle, la nature des "fautes d'empilement" envisagées au sein des domaines cohérents est également déterminée.

Les défauts que nous venons de mettre en évidence ne sont pas de nature à entraîner une modification des mécanismes de conduction. L'étude de l'assemblage en "pistolet", fournit des hypothèses à ce sujet.

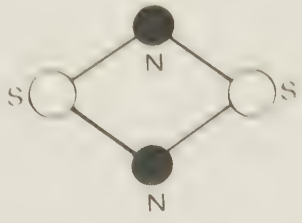
III - 2 - Accolement "en pistolet":

a) Description : Certains cristallites présentent une forme curieuse en "pistolet". L'angle que font les deux directions d'allongement des chaînes mesuré sur des clichés de microscopie optique est d'environ 110°. Cet angle obtus suggère l'existence d'une macle. Est-ce possible ?

Le changement d'orientation observé implique :

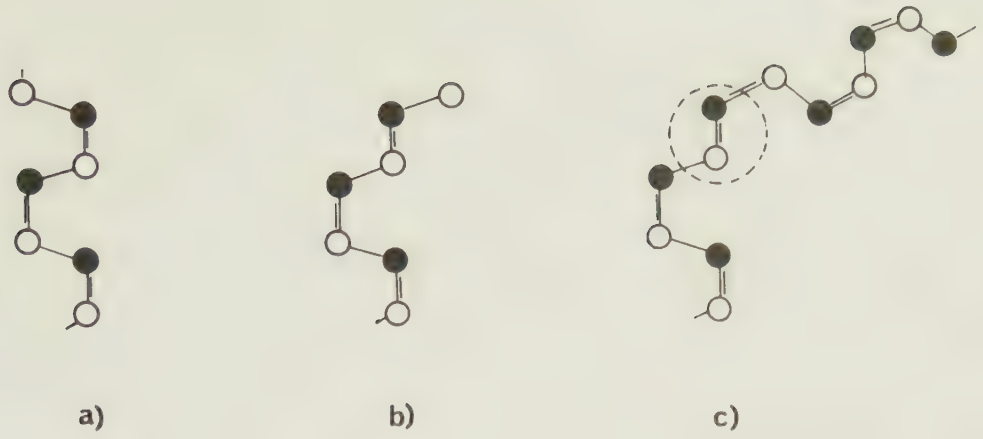
. Soit une rupture des chaînes au niveau de l'accolement. Dans ce cas, il n'existe pas forcément de relation géométrique définie entre les deux individus. Il s'agit alors d'un accolement accidentel en cours de croissance.

. Soit une modification de la direction de la chaîne moléculaire qui se continue à travers les deux individus. Dans cette hypothèse, si des relations entre les mailles de part et d'autre de la surface d'accolement existent, il y a macle. Nous avons cherché si ces conditions pouvaient être réalisées. Le polynitrure de soufre croît par polymérisation en phase vapeur du dinitrure S_2N_2. A l'état solide et en solution, ce composé existe sous forme d'un cycle plan (WARN et CHAPMAN, 1966).



Le mécanisme de polymérisation implique une ouverture de ce cycle. Le radical obtenu pour conduire au polynitrure doit à priori avoir une des deux conformations suivantes :

La deuxième se déduit de l'autre par simple rotation d'une liaison autour de la direction de la précédente ; une telle rotation, affectant la liaison terminale, qui se produit au cours de la polymérisation, entraîne un changement de l'orientation de la molécule, suivant, par exemple, le schéma ci-contre :



a) b) c)

Les positions a) et b) sont équivalentes puisque les liaisons principales covalentes ne sont pas modifiées, ni les angles. En c), une légère distorsion se produit au point de symétrie puisque les deux liaisons successives doivent être équivalentes si le plan moyen de la chaîne reste le plan $(10\bar{2})$. Elle est très limitée.

b) Mécanisme de rotation : Nous avons étudié pour la forme β les possibilités d'accolement de deux individus en utilisant ce mécanisme. Un schéma satisfaisant a pu être obtenu. La direction commune trouvée est très voisine de celle de la rangée $[643]$, le plan $(10\bar{2})$ se propageant à travers les deux cristaux (Figure V.4).

Les plans (hkl) qui coupent $(10\bar{2})$ suivant cette rangée sont définis par :

$$k = -3$$
$$2h + 1 = 4.$$

Le plus simple d'entre eux est $(13\bar{2})$. Ce plan fait avec $(10\bar{2})$ un angle de 87,4°, donc proche de 90°. L'angle des deux directions d'allongement est dans l'espace égal à 114°. En projection, il sera voisin de la valeur mesurée, 110°.

L'accolement de deux individus de part et d'autre du plan $(13\bar{2})$ suivant le schéma envisagé rend bien compte du faciès des bicristaux observés. Ces indications ne sont cependant pas suffisantes pour que cet accolement soit une macle.

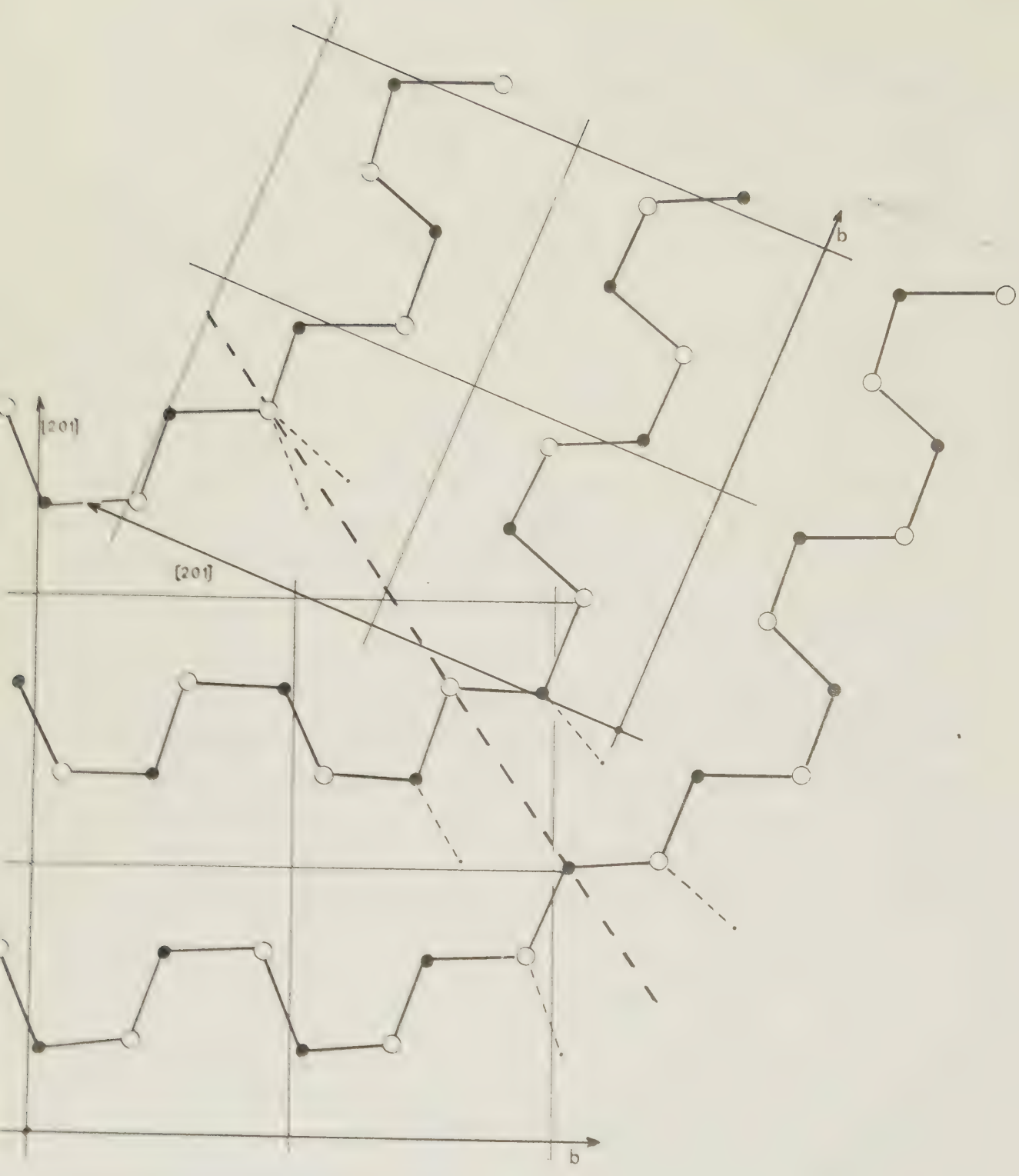


Figure V.4.

La rangée $[2\bar{3}1]$ est pseudo perpendiculaire au plan $(1\bar{3}2)$: elle fait avec la normale un angle de 2,5°.

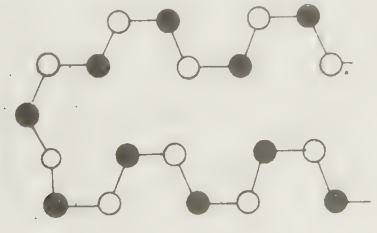
Une maille multiple peut être définie, pseudo orthorhombique, basée sur les rangées : [643], $[2\bar{3}1]$ et $[\bar{2}01]$.

La multiplicité d'une telle maille ne permet pas, suivant les critères classiques, de conclure à l'existence d'une macle. La reproductibilité de cet accolement seul nous autoriserait à admettre la réalité d'une macle.

c) Terminaisons des chaînes : Cette analyse, négative quant à sa conclusion, fournit cependant un élément positif, le mécanisme de rotation des liaisons que nous avons envisagé. Il est en effet applicable dans un autre cas et fournit une réponse partielle à la question : *Que se passe-t-il lorsque une chaîne moléculaire est interrompue ?*

Une chaîne tronquée est d'après PREDECKI et STATTON (1966) une source de dislocations : un défaut se crée. Lorsque les chaînes sont courtes et par suite la fréquence des terminaisons dans le cristal élevée, le désordre est important et le milieu peut apparaître amorphe en diffraction X. Nous ignorons dans notre cas, contrairement à celui des polymères organiques où sa valeur moyenne peut être déterminée, quelle est la longueur de la chaîne moléculaire. La fréquence des terminaisons n'est pas chiffrable.

L'extrémité d'une chaîne interrompue peut également se replier. Une jonction de fin de chaîne à fin de chaîne se produit ou un pontage avec une chaîne continue. Le mécanisme de rotation des liaisons terminales intervient alors *dans la description du repliement. Il permet d'envisager aussi un repli total de la chaîne moléculaire elle-même en cours de croissance.* Nous avons pu sur un modèle moléculaire réaliser de tels changements de direction en ne créant des tensions que très localement, suivant par exemple le schéma ci-dessous :



plan $(10\bar{2})$

Dans tous les cas, la conduction qui est supposée se produire le long de la chaîne est modifiée dans des proportions importantes.

IV - SIMULATIONS DES DEFAUTS :

Nous avons réalisé deux expériences complémentaires afin de préciser ou de confirmer certains points de manière à compléter la description de l'organisation cristalline à petite échelle.

IV - 1 - Affinement de la projection (100) :

La série différence réalisée lors de l'affinement de la projection (100) montre des pics résiduels dont la position est telle qu'ils peuvent être interprétés comme des pics de potentiel de molécules en position de macle. Les valeurs de leur potentiel sont approximativement égales au dixième de celles des potentiels normaux.

Nous avons alors fait des calculs de facteurs de structure en considérant deux séries de positions atomiques : les unes sont celles de la chaîne en position normale, les autres celles de la chaîne en position de macle, la contribution de ces atomes étant voisine de dix pour cent. Le coefficient de reliabilité est passé de 0,198 à 0,145, sans coefficient de température, pour une contribution de 12 % de la chaîne maclée. Cette décroissance est déjà significative : de plus certains facteurs de structure anormaux ont pris une valeur convenable.

Ce résultat met en évidence la présence des deux orientations de la chaîne moléculaire dans un cristal supposé unique, c'est-à-dire d'environ 200 Å de diamètre. La présence et la nature des fautes d'empilement responsables des traînées diffuses en diffraction électronique sont définitivement confirmées.

Les simulations des diagrammes de diffraction ont fourni les informations manquantes, concernant en particulier la localisation des terminaisons de chaînes.

IV - 2 - Simulation optique :

Les modifications introduites dans les diagrammes de diffraction X par des perturbations diverses du réseau cristallin normal ont été souvent simulées à l'aide d'un diffracteur optique (BRAGG et LIPSON, 1943). Cependant, la nécessité de travailler avec un rayonnement monochromatique fourni par une lampe avait limité le développement de cette méthode qu'elle rendait délicate. L'apparition du laser a donné un nouveau départ à cette technique.

a) Dispositif expérimental : La simulation des diagrammes de diffraction électronique est d'une grande utilité, les calculs théoriques possibles dans ce domaine étant limités (COWLEY, 1968). *Elle est enfin particulièrement bien adaptée à ce cas, le masque représentant un réseau bi-dimensionnel : à la limite, le cas idéal est celui de la simulation des diagrammes d'électrons lents.*

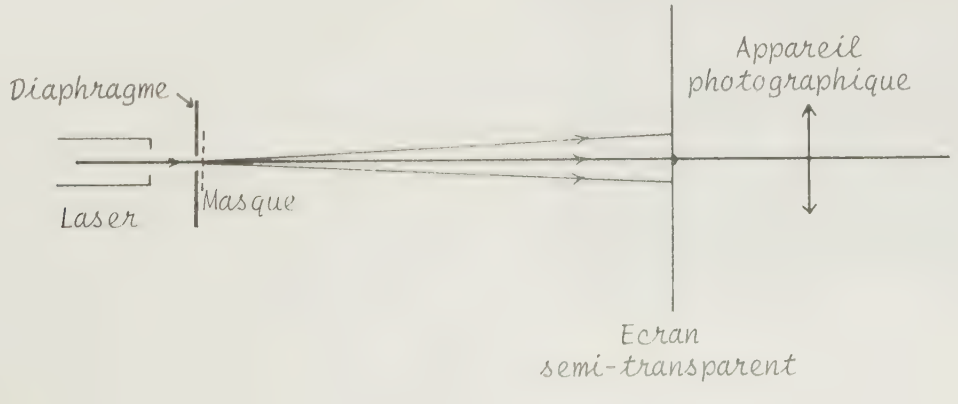
Les masques ont été réalisés en deux étapes :

. Une feuille de carton opaque noir est d'abord perforée manuellement suivant le modèle à l'aide d'un emporte-pièce. La surface des trous est proportionnelle au carré du facteur de diffusion des atomes.

. Cette plaque perforée, éclairée uniquement par derrière,est photographiée à une distance telle que le négatif obtenu soit environ 200 fois plus petit que le réseau de départ (40 cm pour 2 mm).

Ces négatifs, qui sont les masques, sont triés à la loupe de manière à sélectionner ceux dont le noircissement est uniforme et la résolution parfaite. Les réseaux sélectionnés sont fixés sur un diaphragme de 1,5 mm de diamètre.

Un laser He-Ne émettant dans le rouge (λ = 6 320 Å) est employé suivant le schéma de montage ci-dessous :



b) Résultats : La plupart des diagrammes de diffraction électronique enregistrés représentent le plan (100)*. Le modèle de départ des masques a donc été la projection de la structure sur le plan (100), orientation pour laquelle les chaînes moléculaires des deux types apparaissent individuellement.

Les diagrammes de diffraction donnés par une chaîne, deux chaînes (une maille) puis n chaînes ont d'abord été simulés jusqu'à obtention du diagramme théorique parfait. Deux types de défauts ont ensuite été introduits (Planches 4 et 5) :

. Des chaînes ont été interrompues localement sur une courte distance (une périodicité ou moins). Une traînée intense apparaît sur les diagrammes, dans la direction perpendiculaire à l'axe de la fibre, joignant les taches près du centre et noyant le faisceau direct. La suppression de fragments de chaînes plus longs renforce cet effet.

Un tel phénomène n'a jamais été observé sur les diagrammes expérimentaux. *Les terminaisons des chaînes moléculaires ne sont donc pas situées dans les domaines cristallins cohérents étudiés en diffraction électronique. Elles sont rejetées à leurs limites ou dans les zones amorphes qui les entourent.*

Une telle conclusion n'est pas surprenante, puisque une description identique des cristaux de composés organiques en chaîne a été faite.

. Une rotation limitée des chaînes autour de leur axe, telle que la macle (100) peut l'entraîner, a été introduite. La modification du diagramme initial réside dans l'allongement et le renforcement des intensités des réflexions {020} et {002} en particulier et un affaiblissement des réflexions {011}. Cet aspect caractéristique a souvent été observé sur les diagrammes expérimentaux.

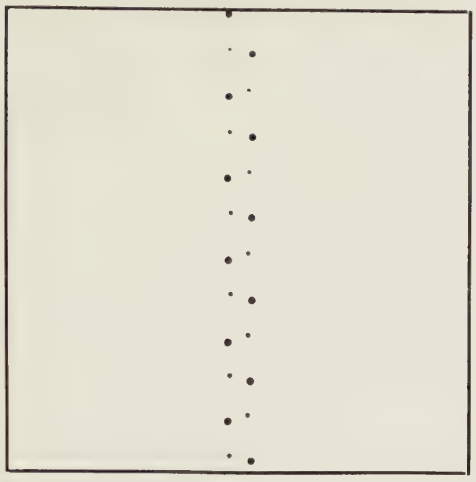
Ceci est une confirmation supplémentaire de la coexistence des deux types d'empilement des molécules dans le cristal.

Une répartition aléatoire progressive des chaînes autour de leur axe de gravité permet de simuler tous les types de diagrammes de fibres diffus que nous avons photographiés. Des interruptions de chaînes dans ce cas ne modifient guère le résultat.

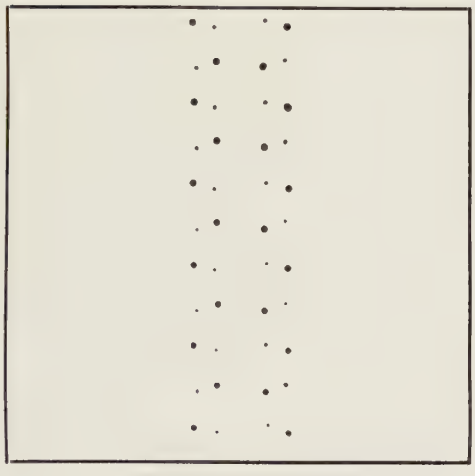
Simulation optique

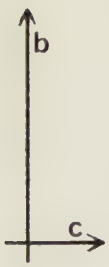
Masque

Diagramme

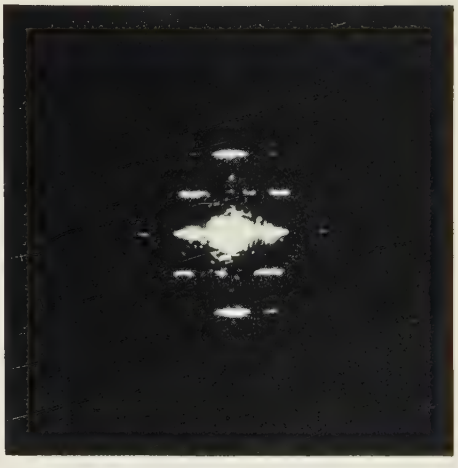


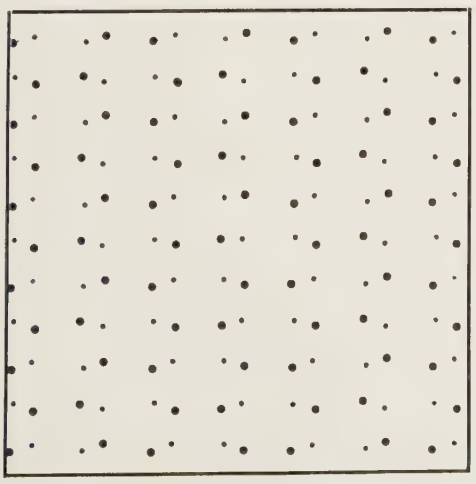
1 chaine



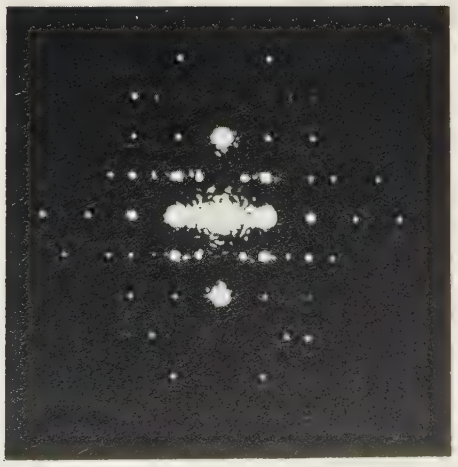


1 maille





1 plan



Nos tentatives de simulation des diagrammes de diffraction X ont échoué. Certains résultats encourageants nous ont montré que la taille des modèles nécessaires pour la mise en évidence des phénomènes expérimentaux ne permet pas de réaliser des masques résolus suivant notre méthode. Ce travail pourra être repris ultérieurement.

V - CONCLUSION :

L'organisation cristalline du polynitrure de soufre, telle que nos observations permettent de la décrire, est déterminée par sa conformation moléculaire en longues chaînes.

La périodicité de la chaîne moléculaire dans sa direction d'allongement, qui est celle des liaisons covalentes fortes, reste constante.

Dans les direction perpendiculaires, la cohésion des molécules n'étant assurée que par de faibles liaisons résiduelles, deux modes d'empilement stables apparaissent : le premier correspond à la structure cristalline que nous avons déterminée, le second a été mis en évidence lors de l'étude de la macle (100).

L'existence de deux arrangements moléculaires énergétiquement identiques a deux conséquences :

. Un des arrangements apparaît en tant que faute d'empilement dans un cristatal du premier type.

. La macle est polysynthétique : le cristal est constitué de domaines ayant alternativement l'une ou l'autre orientation.

L'absence de liaisons fortes entre chaînes explique aussi la limitation de la taille des domaines cristallins cohérents, qui d'après HOSEMANN ne devrait pas atteindre 100 Å. Les interactions résiduelles soufre-soufre entre chaînes permettent dans le cas du polynitrure une croissance régulière à plus grande distance.

La rotation possible des molécules autour de leur axe de gravité, si elle est limitée et localisée, crée des défauts que l'on peut qualifier

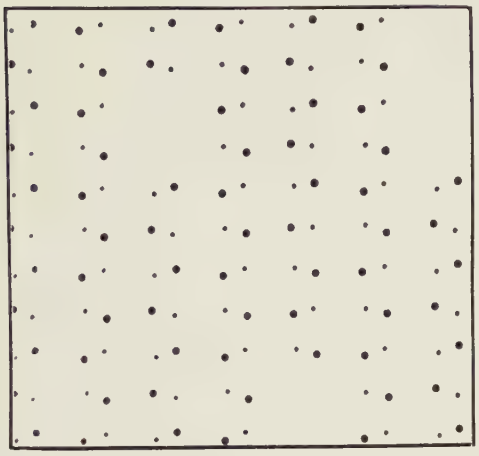
"d'imperfections" dans le cristal. Lorsqu'elle est plus importante et surtout irrégulière, la continuité du cristal dans la direction de la chaîne et dans les directions perpendiculaires est interrompue. Un milieu désordonné "paracristallin" succède au milieu parfait cristallin.

Les terminaisons de chaînes, sources de dislocations et de repliements, rejetées aux limites des domaines parfaits, contribuent également, si elles n'en sont pas entièrement responsables, à la désorganisation locale.

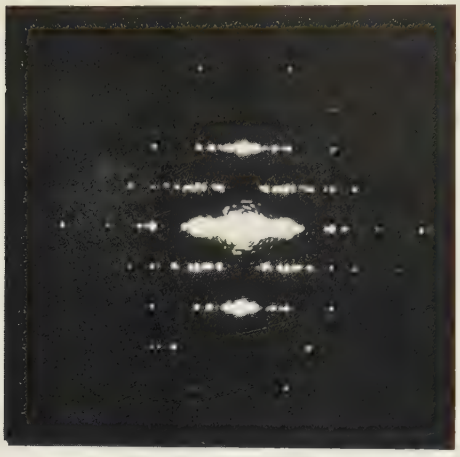
L'organisation cristalline du polynitrure de soufre, bien qu'il soit un composé minéral, est donc identique à celles des composés organiques à longues chaînes moléculaires étirées. Ce composé est donc à tous points de vue, un "polymère" minéral.

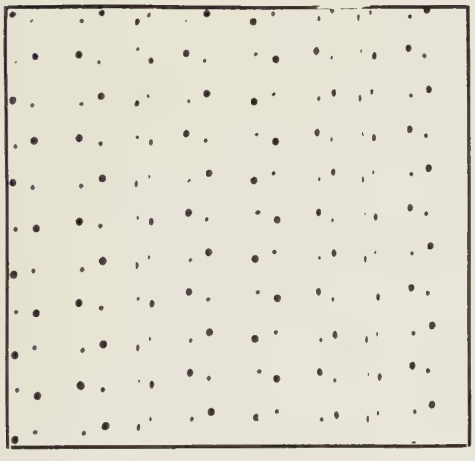
Simulation optique 2

Masque

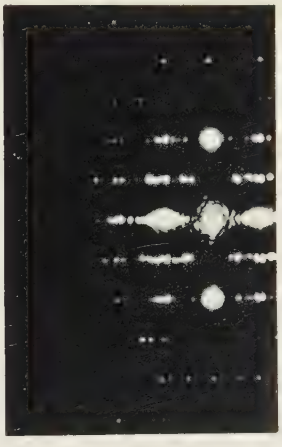


Diagramme

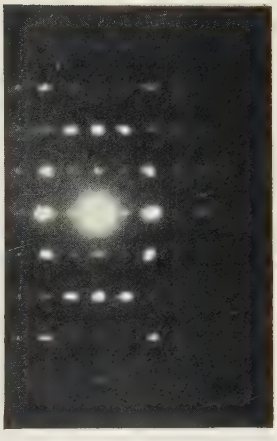


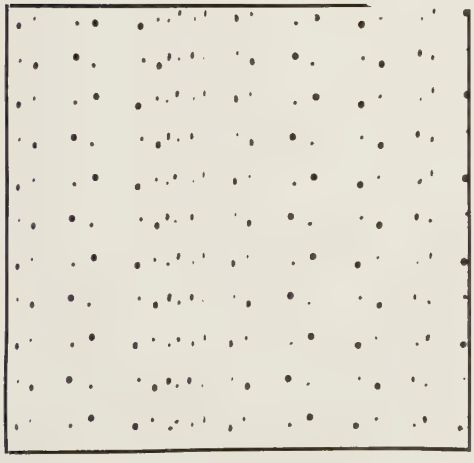


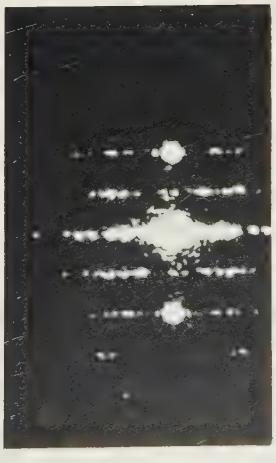
théorique

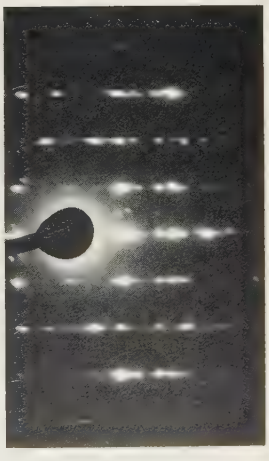


expérimental









Résumé

L'ensemble de ce travail a été consacré à l'étude cristallographique du Polynitrure de Soufre $(SN)_x$. Ce composé synthétique fibreux, qui a l'éclat de la pyrite et le caractère lubrifiant de la molybdénite, cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$, $\vec{b}$ étant l'axe de fibre.

La méthode classique de détermination des structures, basée sur la diffraction des Rayons X s'est révélée inutilisable à cause de la petite taille des cristaux et des nombreux défauts qu'ils présentent. Nous avons employé une technique peu répandue, basée sur la microdiffraction des électrons rapides. Cette méthode est particulièrement justifiée dans ce cas où l'approximation cinématique de la théorie de la diffraction peu s'appliquer, étant donné la petite taille des domaines cristallins et la faible masse molaire du composé.

Nous avons réalisé des projections du potentiel sur les plans (100) et (001) à partir des intensités de diagrammes de monocristaux, corrigées des effets de la diffraction secondaire élastique. Les positions des atomes de soufre et d'azote en ont été déduites.

Des liaisons covalentes d'une longueur égale à 1,58 et 1,72 Å lient alternativement les atomes. Elles déterminent, ainsi que des interactions soufre-soufre et azote-azote, la conformation en chaînes plates infinies de la molécule linéaire géante $(SN)_x$. L'axe des chaînes, dont le plan moyen est $(10\bar{2})$, est parallèle à la direction d'allongement du cristal. La cohésion de celui-ci est assurée par des liaisons résiduelles faibles entre chaînes, en particulier des interactions soufre-soufre (3,10 Å) dans la direction [201].

La conformation moléculaire et la structure cristalline expliquent parfaitement les propriétés physiques et chimiques du composé. Par sa structure cristalline, le polynitrure de soufre peut être rapproché des sulfures naturels des éléments de la cinquième colonne. De même que le tétranitrure, S_4N_4, possède une structure homotype de celle du réalgar, la structure du polynitrure peut être comparée à celle de l'orpiment et de la stibine. La conformation de la chaîne moléculaire, bien que l'équilibre des charges électrostatiques ne soit pas réalisé est proche de celle observée dans As_2S_3 et Sb_2S_3. L'arrangement des chaînes entre elles est intermédiaire entre celui de l'orpiment où elles s'organisent en feuillets par l'intermédiaire de liaisons covalentes fortes et celui de la stibine où les molécules sont plus isolées. Le réarrangement polymorphique, la macle polysynthétique (100) et l'association en pistolet, telle une macle en genou, montrent que si ce composé n'appartient pas au milieu naturel, il présente cependant de multiples caractères propres aux minéraux.

Son organisation cristalline macroscopique, par contre, amène plutôt une comparaison avec les polymères organiques. D'abord, les deux arrangements stables de ces chaînes moléculaires illustrent les théories de l'empilement compact généralisées, appliquées aux milieux organiques . . qui sont défendues par KITAIGORODSKII. Ensuite, l'organisation cristalline elle-même est celle d'un "paracristal", et HOSEMANN ne semble avoir introduit ce concept que pour décrire les cristaux de polymères : le cristal parfait créé par la répétition périodique d'un motif, la chaîne moléculaire, n'a qu'une taille réduite, quelques centaines de mailles élémentaires. C'est la répétition de ces domaines cohérents liés par un milieu désordonné, provoqué par les terminaisons et les rotations des molécules, qui bâtit l'édifice "cristallin".

Nous avons ainsi montré que la diffraction et la microscopie électronique, la diffraction des Rayons X et les méthodes de simulation optique, employées conjointement, étaient des techniques bien adaptées à l'étude de la conformation moléculaire, de la structure et de l'organisation cristalline des composés en longues chaînes.

ANNEXES

Annexe I

Théorie de la diffraction

I - RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER :

I - 1 - Hypothèses :

Si l'on considère que les électrons sont diffractés élastiquement par un cristal parfait, leur fonction d'onde ψ satisfait indépendamment du temps pour des vitesses non relativistes l'équation de SCHRÖDINGER :

$$\left[-\frac{h^2}{8\Pi^2 m} \Delta - eV_{(r)} \right] \psi = eE \psi \qquad (I)$$

m, masse de l'électron,
e, charge de l'électron,
h, constante de PLANCK,
E, potentiel d'accélération, avec E > 0,
V, potentiel du cristal avec V_o positif.

Le potentiel du cristal V (r) qui, est triplement périodique, peut être développé en séries de FOURIER sous la forme :

$$V(r) = V_o + \sum_g V_g \exp i2\Pi \vec{g}.\vec{r} \qquad (\dagger)$$

On peut poser : $E' = E + V_o$, il vient : $eE' = \frac{h^2 k_o^2}{2m}$ avec $k_o = 1/\lambda$.
(Figure 1).

(†) V_o est responsable de la réfraction du faisceau incident. Sa valeur étant faible par rapport au potentiel d'accélération, cet effet peut être négligé.

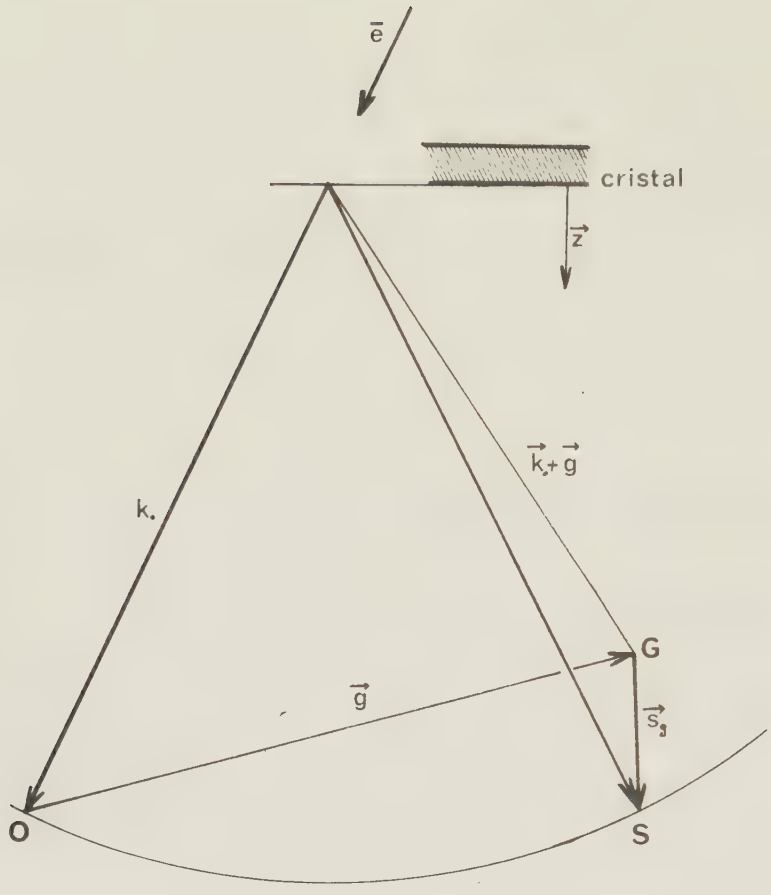


Figure 1

En prenant V' (r) = V (r) - V_o, l'équation I s'écrit alors :

$$\Delta \psi + 4\Pi^2 k_o^2 \psi = - \frac{8\Pi^2 me}{h^2} V' (r) \psi \qquad (II)$$

Si l'on introduit la notation suivante :

$$U (r) = \frac{2 me}{h^2} V' (r)$$

ce que l'on peut écrire également :

$$U (r) = \sum_g U_g \exp i2\Pi \vec{g} . \vec{r} \quad \text{avec} \quad U_g = \frac{2 me}{h^2} Vg,$$

L'équation de SCHRÖDINGER prend alors la forme plus symétrique :

$$\Delta \psi + 4\Pi^2 k_o^2 \psi = - 4\Pi^2 U (r) \psi \qquad \text{(III)}$$

La connaissance de la fonction d'onde solution de cette équation est essentielle : elle représente en effet la probabilité de présence d'un électron dans un volume donné. Elle permet donc d'atteindre la valeur de l'intensité diffractée.

La recherche de ces fonctions d'onde peut se faire de plusieurs manières. Nous allons essayer de les exposer brièvement.

I - 2 - Approximation cinématique :

Une première méthode de résolution de l'équation de SCHRÖDINGER est basée sur l'approximation de BORN.

Dans cette approximation, la fonction d'onde ψ dans le second terme de l'équation III est remplacée par ψ_o, solution de cette équation si l'on néglige ce même second terme, c'est-à-dire si l'on ignore la diffraction.

$$\psi_o = \exp i2\Pi \left\{ \vec{k}_o \cdot \vec{r} \right\}$$

Dans ces conditions, le terme de droite U (r) ψ_o décrit les électrons diffractés, issus du faisceau incident d'onde ψ_o, que l'on considère comme non affecté. Ceci implique que :

- *Un électron ne peut être diffracté qu'une fois et que de ce fait aucune interaction entre les faisceaux n'est prise en considération.*
- *Le faisceau incident n'est pas altéré durant la traversée du cristal.*

Ces postulats sont ceux de l'APPROXIMATION CINEMATIQUE.

L'intégrale de l'équation III'

$$\Delta\psi + 4\Pi^2 k_o^2 \psi = - 4\Pi^2 \sum_g U_g \exp i2\Pi (\vec{k}_o + \vec{g}) \cdot \vec{r}$$

est de la forme : $\psi = \psi_o + \sum_g \psi_g$

Chaque terme ψ_g représente un faisceau diffracté correspondant au noeud g du réseau réciproque. Chacun de ces termes est indépendant puisqu'il n'y a pas interaction entre les faisceaux diffractés. ψ_g satisfait l'équation :

$$\Delta \psi_g + 4\Pi^2 k_o^2 \psi_g = - 4\Pi^2 U_g \exp i2\Pi \{(\vec{k}_o + \vec{g}) \cdot \vec{r}\} \quad (IV)$$

On peut l'écrire sous la forme générale suivante :

$$\psi_g (r) = \phi_g (r) \exp i2\Pi \{(\vec{k}_o + \vec{g}) \cdot \vec{r}\}$$

L'intégration de l'équation IV permet de calculer ϕ_g (r) en considérant le repère d'axes suivant :

x et y sont dans le plan incident du cristal
z décrit l'épaisseur du cristal.

En prenant $V_g = |V_g| \exp i\theta_g$, l'amplitude de l'onde est :

$$\phi_g = (\exp i\theta_g) (\exp i\Pi s_g z) \cdot \frac{i \sin \Pi s_g z}{s_g \xi_g}$$

où s_g apparaît (figure 1) comme la déviation à la position exacte de la réflexion de BRAGG, avec :

$$s_g = \frac{k_o^2 - (\vec{k}_o + \vec{g})^2}{2|\vec{k}_o + \vec{g}| \cos\alpha} \qquad \alpha : \text{angle de } (\vec{k} + \vec{g}) \text{ avec } \vec{z}.$$

et ξ_g est la distance d'extinction : ($\cos \alpha \simeq 1$):

$$\xi_g = \frac{h^2 \left|\vec{k}_o + \vec{g}\right| \cos \alpha}{2\, me} \cdot \frac{1}{\left|V_g\right|}$$

L'intensité diffractée est égale au carré du module de la fonction d'onde, soit :

$$I_g = \left|\phi_g\right|^2 = \frac{\sin^2 \Pi\, s_g\, z_o}{\left(s_g\, \xi_g\right)^2} \qquad \text{pour : } \cos \alpha \sim 1 \text{ et } I_g << 1.$$

L'intensité diffractée est ainsi proportionnelle au carré du potentiel.

Pour s = 0, $\left|\phi_g\right|^2$ se réduit à $\left[\frac{\Pi z}{\xi_g}\right]^2$, ce qui indiquerait que l'intensité diffractée pourrait être supérieure à l'intensité du faisceau incident pour un cristal d'épaisseur supérieure à :

$$z = \frac{\xi_g}{\Pi}$$

Or, pour des électrons accélérés sous 100 KV, la distance d'extinction est de l'ordre de 150 - 500 Å pour les réflexions d'ordre inférieur. L'épaisseur critique doit donc être très inférieure à 100 Å.

En conclusion, la théorie cinématique peut être acceptée, dans le cas d'un cristal idéal, seulement comme une première approximation, et ceci :

. Si le cristal est très mince,
. Ou si on se trouve loin de la position exacte de BRAGG.

I - 3 - Approximation dynamique :

L'approximation cinématique étant donc insuffisante dans de nombreux cas, il convient de traiter le problème plus complètement, en tenant compte des faits qui ont été négligés, c'est-à-dire des phénomènes de diffraction multiple et des interactions dynamiques entre faisceaux, incident et diffractés.

a) Cas à deux faisceaux : On considère dans ce cas qu'il n'existe qu'une famille de plans réflecteurs qui se trouvent en incidence de BRAGG, donnant un faisceau diffracté intense. En réalité, d'autres faisceaux faibles existent, mais il n'en est pas tenu compte.

L'électron qui se propage dans le cristal est alors décrit par la fonction d'onde :

$$\psi(r) = \phi_o \exp 2\pi i (\vec{k} \cdot \vec{r}) + \phi_g \exp 2\pi i \{(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}\}$$

L'intégration de l'équation de SCHRÖDINGER montre qu'il existe deux solutions indépendantes pour ϕ_o et ϕ_g, qui s'écrivent sous la forme :

$$\phi_o = C_o^{1 \text{ ou } 2} \exp \left[\pi i z \left(s_g \pm \sqrt{s_g^2 + 1/\xi_g^2}\right)\right]$$

$$\phi_g = C_g^{1 \text{ ou } 2} \exp \left[\pi i z \left(s_g \pm \sqrt{s_g^2 + 1/\xi_g^2}\right)\right]$$

Il s'en déduit deux valeurs de $\psi(r)$, $\psi^1(r)$ et $\psi^2(r)$. Chacune d'elles, qui est constituée d'une combinaison définie d'ondes planes, est une fonction d'onde de BLOCH :

$$\psi^1(r) = C_o^1 \exp 2\pi i \{\vec{k}^1 \cdot \vec{r}\} + C_g^1 \exp 2\pi i \{(\vec{k}^1 + \vec{g}) \cdot \vec{r}\}$$

$$\psi^2(r) = C_o^2 \exp 2\pi i \{\vec{k}^2 \cdot \vec{r}\} + C_g^2 \exp 2\pi i \{(\vec{k}^2 + \vec{g}) \cdot \vec{r}\}$$

La fonction d'onde totale qui en résulte est une combinaison linéaire de ces deux solutions indépendantes.

L'apparition des ondes de BLOCH caractérise le traitement dynamique. Le calcul de l'intensité diffractée conduit au résultat suivant :

$$I = (\phi_g)^2 = \frac{\pi^2}{\xi^2} \cdot \frac{\sin^2 \pi z \bar{s}_g}{(\pi \bar{s}_g)^2} \qquad \text{avec :}$$

$$\bar{s}_g = \sqrt{s_g^2 + 1/\xi_g^2}$$

en utilisant les mêmes définitions de s_g et de ξ_g qu'auparavant.

La comparaison de cette valeur de l'intensité à celle obtenue précédemment en théorie cinématique montre que les limitations de cette première théorie pour s = 0 sont éliminées par le traitement à deux faisceaux.

Cependant, les résultats connus permettent les conclusions suivantes :

Pour les composés formés d'atomes légers dans une maille cristalline de faibles dimensions, l'approximation à deux faisceaux semble suffisante, sauf pour les réflexions affectées par les interactions systématiques, telles les ordres élevés des réflexions intenses.

Pour les composés contenant des atomes lourds, cette approximation n'est plus valable.

b) Il est donc nécessaire de résoudre le problème de manière générale, c'est-à-dire en considérant effectivement l'interaction de N faisceaux diffractés, dus à la présence simultanée de N familles de plans en incidence proche de l'incidence de BRAGG : c'est la théorie dite à "N faisceaux".

Les fonctions d'onde solutions de l'équation de SCHRÖDINGER sont des ondes de BLOCH de la forme générale :

$$\psi(r) = \sum_g C_g \exp 2\pi i \left\{ (\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right\}$$

Le remplacement dans l'équation de ψ par cette expression donne alors une somme d'exponentielles : comme les termes exponentiels associés aux vecteurs de l'espace réciproque sont indépendants, leurs coefficients peuvent être individuellement égalés à zéro pour donner une série d'équations, chacune d'elles caractérisant un noeud du réseau.

$$\left[\kappa^2 - (\vec{k} + \vec{g})^2 \right] C_g + \sum_{g'}' U_{g'} C_{(g - g')} = 0$$

avec : $\kappa^2 = \frac{2 m E}{h^2} + U_o$

Ces équations sont les équations de base de la théorie dynamique, où les amplitudes des ondes, C_g, sont les quantités inconnues. Elles ne peuvent être résolues que si on limite le nombre des faisceaux utilisés à un

nombre N fini, en général inférieur à 100, en considérant un cristal parfait d'épaisseur uniforme et un faisceau incident, parallèle à une direction cristallographique principale du cristal.

La construction d'ordinateurs de capacité croissante a seule permis la mise en oeuvre et le développement de ces calculs.

II - TRAITEMENT PRATIQUE DES INTENSITES :

II - 1 - L'intensité diffractée en théorie cinématique :

La plupart des déterminations de structures qui ont été réalisées sont basées sur une interprétation cinématique ou quasi-cinématique des intensités.

Cette attitude semble légitime, la plupart des composés étudiés se présentent sous forme d'échantillons polycristallins ou de cristaux désordonnés, ne contenant pas d'éléments lourds.

Nous avons donné antérieurement la formule permettant, dans l'approximation cinématique, le calcul de l'intensité diffractée par un cristal parfait d'épaisseur z_o,

$$I_g = \frac{\sin^2 \pi s_g z_o}{(s_g \xi_g)^2}$$

où s_g est défini comme le "défaut d'excitation" et

ξ_g la distance d'extinction, avec :

$$\xi_g = \frac{h^2}{2me} \left|\vec{k}_o + \vec{g}\right| \cos \alpha \cdot \frac{1}{|V_g|} \qquad (\cos \alpha \sim 1)$$

Or, k_o est très supérieur à g. Il est ainsi possible d'écrire :

$$\left|\vec{k}_o + \vec{g}\right| = k_o$$

Il vient ainsi :

$$\xi_g = \frac{h^2}{2me\lambda} \cdot \frac{1}{|V_g|} \qquad \text{avec} \qquad k_o = \frac{1}{\lambda}$$

La formule de l'intensité diffractée s'écrit alors :

$$I_g = \frac{4m^2 e^2 \lambda^2}{h^4} \cdot |V_g^2| \cdot \frac{\sin^2 \Pi s_g z_o}{s_g^2}$$

a) Facteur de structure : Introduisons le facteur de structure de la maille F_g, qui, de même que le facteur de diffusion, est la transformée de FOURIER du potentiel :

$$\frac{F_g}{\Omega} = \frac{2\Pi me}{h^2} V_g$$

où Ω est le volume de la maille cristalline. Nous avons ainsi :

$$I_g = 2\left\{\left[\frac{F_g}{\Omega}\right]^2\right\} \cdot \frac{\sin^2 \Pi s_g z_o}{\Pi^2 s_g^2}$$

Nous retrouvons ainsi la formule classique donnant l'intensité des réflexions dans le cas d'un cristal parfait, d'épaisseur z_o et de dimensions linéaires x et y infinies.

b) Facteur de forme : Le terme sinusoïdal est appelé facteur de forme : c'est la transformée de FOURIER de la fonction décrivant la forme du cristal.

Cette expression montre que l'intensité des faisceaux diffractés ne dépend pas seulement du facteur de structure associé au noeud correspondant du réseau réciproque, mais aussi de la "forme" du cristal et du défaut d'excitation.

Elle décrit ainsi l'allongement observé des réflexions dans la direction perpendiculaire au plan contenant les deux plus grande dimensions du cristal. L'extansion des réflexions dans ces deux directions ou plutôt dans les directions réciproques correspondantes n'est due qu'à la divergence du faisceau incident ou à la dispersion énergétique du faisceau diffracté.

Lorsque le noeud g est en intersection avec la sphère d'EWALD, c'est-à-dire quand s_g tend vers 0, l'expression de l'intensité diffractée s'écrit alors :

$$I_g = \lambda^2 \frac{F_g^2}{\Omega} \cdot z_o^2$$

Le facteur de structure de la maille cristalline a, comme aux rayons X, la forme suivante :

$$F_g \text{ ou } F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

x_j, x_j, z_j étant les coordonnées fractionnaires dans la maille de volume Ω du jième atome possédant le facteur de diffusion f_j.

c) Facteur de diffusion : Le facteur de diffusion des électrons pour un atome isolé est déterminé par la transformée de FOURIER de son potentiel électrostatique, qui est relié directement à la densité de charges.

L'atome étant considéré comme sphérique suivant une approximation généralement admise en analyse des structures, le facteur de diffusion peut être écrit, suivant la formule de MOTT (1930) :

$$f_{el}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = \frac{me^2}{h^2} \frac{Z - f_x\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$$

où Z est le nombre d'électrons de l'atome et f_x représente le facteur de diffusion des rayons X, caractéristique du nuage électronique.

Les tables donnant les facteurs de diffusion pour les électrons ont été calculés à partir de cette équation (IBERS et VAINSHTEIN, International Tables, III, 1962).

Annexe II

```
Ⓘ    PROGRAM GENER
 102 READ)5,900*IH,IK,IL,E,IS,IDER
     IF)IDER*200,201,200
 201 NH=-IH
     NK=-IK
     NL=-IL
     IF)IH*10,11,10
  10 IF)IK*12,13,12
  11 IF)IK*14,15,14
  12 IF)IL*16,17,16
  13 IF)IL*18,19,18
  14 IF)IL*20,21,20
  15 IF)IL*22,102,22
  16 WRITE)7,901* NH,NK,NL,E
     WRITE)7,901* NH,IK,NL,E
     WRITE)7,901* IH,NK,NL,E
     WRITE)7,901* IH,IK,NL,E
  17 WRITE)7,901* NH,NK,IL,E
     WRITE)7,901* NH,IK,IL,E
     WRITE)7,901* IH,NK,IL,E
     WRITE)7,901* IH,IK,IL,E
     GO TO 102
  18 WRITE)7,901* NH,IK,NL,E
     WRITE)7,901* IH,IK,NL,E
  19 WRITE)7,901* NH,IK,IL,E
     WRITE)7,901* IH,IK,IL,E
     GO TO 102
  20 WRITE)7,901* IH,NK,NL,E
     WRITE)7,901* IH,IK,NL,E
  21 WRITE)7,901* IH,NK,IL,E
     WRITE)7,901* IH,IK,IL,F
     GO TO 102
  22 WRITE)7,901* IH,IK,NL,F
     WRITE)7,901* IH,IK,IL,E
     GO TO 102
 900 FORMAT)6X,3I4,10X,F10.0,I2,I2*
 901 FORMAT)6X,3I4,10X,F10.0*
 200 CALL EXIT
     END
```

```
(11)  PROGRAM CAL
      INTEGER H1,H2,H3
      INTEGER TA,TB,TC
      DIMENSION          IKB(200*,IHC(200*,IKC(200*,IHB(200*
      DIMENSION INDIC(100*,BB(10*,EI(100*,ZOM(100*
      DIMENSION IHA(100*,IKA(100*
      DIMENSION E(100*,EB(200*,EC(400*
      CALL ERREUR
      II=0
      I=0
      J=0
      K=0
  150 I=I.1
      READ(5,902* IHA(I*,IKA(I*,E(I*,INDIC(I*
      IF(IHA(I*-99* 100,200,200
  100 CONTINUE
      GO TO 150
  200 IFIN=I-1
  230 K=K.1
      J=K
      READ(5,900* IHB(J*,IKB(J*,EB(J*
      IF(IHB(J*-88*220,210,220
  220 IHC(K*=IHB(J*
      IKC(K*=IKB(J*
      EC(K*=EB(J*
      GO TO 230
  210 CONTINUE
      IHC(K*=100
      I=0
      WRITE(6,905*
      I=0
  406 J=1
      I=I.1
      K=1
      IF(IHA(I*-99*270,500,500
  270 CONTINUE
      WRITE(6,910*IHA(I*,IKA(I*,E(I*
      SOM=0.
  402 IF(IHA(I*.NE.IHB(J*-IHC(K** GO TO 404
      IF(IKA(I*.NE.IKB(J*-IKC(K**GO TO 404
      SOM=SOM.EB(J**EC(K*
      WRITE(6,912*IHB(J*,IKB(J*,EB(J*,IHC(K*,IKC(K*,EC(K*
  405 J=J.1
      IF(IHB(J*-88*400,403,403
  400 K=1
      GO TO 402
  403 ZOM(I*=SOM
      EI(I*=E(I*-SOM
      WRITE(6,911*EI(I*,E(I*,SOM
      IF(INDIC(I**406,411,406
  411 II=II.1
      BB(II*=E(I*/SOM
      GO TO 406
  404 K=K.1
      IF(IHC(K*-100*402,405,405
  500 IJ=II
      BBB=0
```

```
      WRITE)6,920*
      DO 40 I=1,IJ
      WRITE)6,921*BB)I*
   40 BBB=BBB,BB)I*
      AJ=IJ
      B=BBB/AJ
      WRITE)6,909*


      DO 50 I=1,IFIN
      RESUL=E)I*-B/ZOM)I*
   50 WRITE)6,913*I,RESUL,E)I*,ZOM)I*
      WRITE)6,903*
  900 FORMAT)6X,2I4,14X,F10.0*
  902 FORMAT)6X,2I4,14X,F10.0,I2*
  903 FORMAT)OUF C,EST FINI,*
  905 FORMAT)1H1,'TRAITEMENT'*
  909 FORMAT)'1INTENSITES'*
  910 FORMAT)1H0,5X,2I4,10X,F10.1*
  911 FORMAT)'0',50X,3F10.1*
  912 FORMAT)30X,2I4,10X,F10.1,2I4,10X,F10.1*
  913 FORMAT)' ',I5,3F10.1*
  920 FORMAT)'1COEFFICIENT D''EXTINCTION'*
  921 FORMAT)'0',F10.8*
      CALL EXIT
      END
```

Bibliographie

ABRAHAMS S.C., (1955),
Acta Cryst., 8, 661.

BANISTER A.J., MOORE L.F. et PADLEY J.S., (1967),
Spectrochem. Acta, 23A, 2705.

BANISTER A.J. (1972),
Nature Physical Science, 239, 69.

BAVOUX C., PERRIN M. et MICHEL P. (1969),
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallo., 92, 224.

BERNAL J.D. (1967),
"The origin of life" (Londres, Weidenfeld et Nicholson)

BETHE H.A. (1928),
Ann. Phys. Leipzig, 87, 55.

BLACKMAN M. (1939),
Proc. Roy. Soc., London, Série A, 173, 68.

BLUNDEL O.J., KELLER A. et KOVACS A.J. (1966),
J. Polymer Sci., B4, 481.

BOUDEULLE M., DOUILLARD A., MICHEL P. et VALLET G. (1971),
C. R. Acad. Sci., Paris, Série C, 272, 2137.

BRAGG et LIPSON (1943),
J. Sci. Instr., 20, 110.

BRAIBANTI A., BIGLIARDI G. et LANFREDI A.M. (1964),
Z. Krist. Bd 119, 384.

BRINDLEY G.W. et DEKIMPE C. (1961),
Amer. Min., 46, 1005.

BUERGER M.J. (1934),
Z. Krist. (A), 89, 195.

BUERGER M.J. (1945),
Amer. Min., 30, 469.

BUERGER M.J. (1960),
"Crystal Structure Analysis" John Wiley, New York.

BURT F.P. (1910),
J. Chem. Soc., 97, 1, 1171.

CHAPMAN D., WARN R.J., FITZGERALD A.G., et YOFFE A.D. (1964),
Trans. Faraday Soc., 60, 294.

COREY R.B. (1938),
J. Amer. Chem. Soc., 60, 1598.

COWLEY J.M., REES A.L.G. et SPINK J.A. (1951),
Proc. Phys. Soc., A64, 609.

COWLEY J.M. (1953),
Acta Cryst., 6, 516.

COWLEY J.M. (1956),
Acta Cryst., 9, 391.

COWLEY J.M. et IBERS J.A. (1956),
Acta Cryst., 9, 421.

COWLEY J.M. et MOODIE A.F. (1957),
Acta Cryst., 10, 609.

COWLEY J.M. et MOODIE A.F. (1958),
Acta Cryst., 12, 367.

COWLEY J.M. et MOODIE A.F. (1958),
Proc. Phys. Soc., 71, 533.

COWLEY J.M. (1966),
Acta Cryst., 21, 192.

COWLEY J.M. (1967),
Progress in Materials Science, 13, (6), 269.

COWLEY J.M. (1968),
Acta Geologica et Geographica Universitatis Comenianae, Bratislava, n°14.

CROFT R.C. (1960),
Quat. Rev. (London), 4, 1.

CURIEN H. et KERN R. (1957),
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallo., 80, 111.

DAVISSON C. et GERMER L.H. (1927),
Phys. Rev., 30, 705.

DONOHUE J., CARON A. et GOLDISH E. (1961),
J. Amer. Chem. Soc., 83, 3748.

DOUILLARD A., MAY J.F. et VALLET G. (1969),
C. R. Acad. Sci., Paris, Série C, 269, 212.

DOUILLARD A. (1972),
Thèse, Lyon.

FRIEDEL G. (1926),
"Leçons de Cristallographie", Berger Levrault, Paris.

FUJIME S. et Coll. (1964),
J. Phys. Soc. Japan, 19, 1881.

FUJIMOTO F. (1959),
J. Phys. Soc. Japan, 13, 1558.

FUJIWARA K. (1959),
J. Phys. Soc. Japan, 14, 1513.

GJØNNES J.K. et MOODIE A.F. (1965),
Acta Cryst., 19, 65.

GLEITER R. (1970),
J. Chem. Soc., (A), 3174.

GLEMSER O., MÜLLER A., BÖHLER D. et KREBS B. (1968),
Z. Anorg. Allg. Chem., 357, 184.

GOEHRING M. et VOIGT D. (1953),
Naturwiss., 40, 482.

GOEHRING M. et VOIGT D. (1956),
Z. Anorg. Allg. Chem., 285, 181.

GRIGSON C.W.B. et BARTON E. (1967),
Brit. J. Appl. Phys., 18, 175.

GUINIER A. (1963),
"X Ray Diffraction in Crystals," Imperfect Crystals and Amorphous Bodies. Freeman W.H. and Company, San Francisco.

HAENDLER H.M. et COONEY W.A. (1963),
Acta Cryst. Danem., 16, 1243.

HARTMAN P. (1953),
Thèse, Gröningen.

HARTMAN P. et PERDOK W.G. (1955),
Acta Cryst., 8, 49, 521-525.

HARTMAN P. (1956),
Z. Krist. Bd 107, 3.

HAZELL A.C. et HAZELL R.G. (1972),
Acta Chem. Scand., 26, 1987.

HEIDENREICH R.D. (1949),
J. Appl. Phys., 20, 993.

HEIDENREICH R.D. (1950),
Phys. Rev., 77, 271.

HIRSHFELD F.L. et RABINOVICH D. (1965),
Acta Cryst., 19, 235.

HONJO G. et SHIMAOKA K. (1957),
Acta Cryst., 10, 710.

HONJO G. et WATANABE M. (1958),
Nature, 181, 326.

HOSEMANN R. (1951),
Acta Cryst., 4, 520.

HOSEMANN R. (1967),
J. Polymer Sci., C 20, 1-17.

HUGUES E.W. (1940),
J. Amer. Chem. Soc., 62, 1258.

ITO T. (1950),
"X-Ray Studies on Polymorphism", Maruzen, Tokyo.

KATO N. (1952),
J. Phys. Soc. Japan, 7, 397.

KELLER A. (1957),
Phil. Mag., 2, 1171.

KITAIGORODSKII A. (1961),
"Organic Chemical Crystallography", Consultants Bureau, New York.

KOVACS A.J., LOTZ B. et KELLER A. (1969),
J. Macromol. Sci. Phys. B3, (3), 385.

KRONICK P., KAYE H., CHAPMAN E., MAINTHIA S. et LABES M. (1962),
J. Chem. Phys., 36, 2235.

LINDQVIST J. (1958),
J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 158.

LONGUET-HIGGINS H.C. et SALEM L. (1959),
Proc. Roy. Soc., London, Série A, 251, 172.

LONGUET-HIGGINS H.C. et SALEM L. (1960),
Proc. Roy. Soc., London, Série A, 255, 435 et 257, 445.

MAC GILLAVRY C.H. (1940),
Physica, 7, 329.

MICHEL P. (1956),
Thèse, Strasbourg.

MINGOS D.M.P. (1972),
Nature Physical Science, 236, 99.

NAGAKURA S. (1957),
J. Phys. Soc. Japan, 12, 484.

NIEHRS H. (1959),
Z. Phys., 156, 446.

OGAWA S.J. et WATANABE D. (1962),
J. Phys. Soc. Japan, 17, BII, 253.

OHTSUKI Y.H. et YANAGAWA S. (1966),
J. Phys. Soc. Japan, 21, 326.

OOSHIKA Y. (1957),
J. Phys. Soc. Japan., 12, 1238.

PAULING L. (1960),
"The nature of the chemical bond", Cornell University Press.

PATTON R.L. et RAYMOND K.N. (1969),
Inorg. Chem., 8, 11, 2426.

PINSKER Z.G. et VAINSHTEIN B.K. (1949),
Zh. Fiz. Khim., 23, 1058.

PINSKER Z.G. (1953),
"Electron Diffraction".

PREDECKI P. et STATTON W.O. (1966),
J. Appl. Phys., 37, 11, (4053).

SASS R.L. (1960),
Acta Cryst., 13, 320.

SCHNEIDER W. (1928),
Z. Krist., (A), 69, (41).

SCHOMAKER V. et STEVENSON D.P. (1941),
J. Amer. Chem. Soc., 63, 37.

SHARMA B.D. et DONOHUE J. (1963),
Acta Cryst., 16, 891.

SHIONO R. (1963),
Bibliothèque de Programmes Collection I.B.M. 1620.

STURKEY L. (1957),
Acta Cryst., 10, 858.

THIELKE H.G. et BILLMAYER F.W. (1964),
J. Polymer. Sci. A, 2, 2947.

THOMSON G.P. et REID A. (1927),
Nature, 119, 890.

TRILLAT J.J. et OKETANI S. (1952),
Acta Cryst., 5, 469.

TRUEBLOOD K.N. et MAYER S.W. (1956),
Acta Cryst., 9, 628.

VAINSHTEIN B.K. (1954),
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 99, 81.

VAINSHTEIN B.K. (1956, 1964),
"Structure Analysis by Electron Diffraction", Elsevier, Amsterdam.

VAINSHTEIN B.K. (1956),
Trad. Inst. Krist. Akad. Nauk. SSSR, 12, 25.

VAINSHTEIN B.K., LOBACHEV A.N. et STASOVA M.M. (1958),
Kristallographiya, 3, 374, 452 ;
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 120, 523.

VAINSHTEIN B.K. et TARINOVA L.I. (1966),
Kristallographiya, 11, 562.

WADE K. (1971),
Chem. Com., 792.

WALATKA V.V., LABES M.M. et PERLSTEIN J.H. (1973),
Phys. Rev. Letters, 31, 18, 1139.

WARN J.R.W. et CHAPMAN D. (1966),
Spectrochem. Acta, 22, 1371.

WATANABE D., CASTLES J.R., JOSTSENS A. et MALEN A.S. (1967),
Acta Cryst., 14, 562.

WIEGERS G.A. et VOS A. (1961),
Acta Cryst., 14, 562.

WILSON A.J.C. (1942),
Nature, 150, 152.

WITTMANN J.C. (1971),
Thèse, Strasbourg.

ZVYAGIN B.B. (1952),
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 86, 149.

ZVYAGIN B.B. (1954),
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 95, 1305-96, 809.

ZVYAGIN B.B. (1957),
Kristallographiya,2, 393.

Table des matières

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - Détermination des paramètres cristallographiques 3

I. Introduction : Le polynitrure de soufre 3

II. Résultats cristallographiques antérieurs 4

III. Etude en microscopie et diffraction électronique 10

IV. Détermination de la maille cristalline de la forme α 14

V. Groupes de symétrie 23

CHAPITRE II - Problèmes posés par l'analyse des structures au moyen de la diffraction des électrons rapides 27

I. Théorie de la diffraction 27

II. Structures déterminées au moyen de la diffraction électronique 30

III. Méthodes de Fourier : Problèmes propres à la diffraction électronique 33

CHAPITRE III - Détermination de la structure 43

I. Obtention des facteurs de structure observés 43

II. Elaboration d'une hypothèse de structure 46

III. Correction des intensités 50

IV. Affinement de la structure 59

V. Précision des résultats 70

CHAPITRE IV - *Description de la structure* 75

I. Conformation moléculaire 75

II. Structure cristalline 85

III. Relations entre les propriétés et la structure 90

CHAPITRE V - *Etude du cristal réel* 95

I. Introduction 95

II. Données expérimentales 96

III. Etude des macles 101

IV. Simulation des défauts 114

V. Conclusion 117

RESUME 119

ANNEXES 121

BIBLIOGRAPHIE 137

VU

Les membres du Jury :

Vu et approuvé,

Le Directeur de l'U.E.R.

de : PHYSIQUE

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 9 avril 1974

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN